



Universidad
Carlos III de Madrid

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e
Ingeniería Química

PROYECTO FIN DE CARRERA

NANOCOMPOSITES DE MATRIZ EPOXI REFORZADOS CON SÍLICE MODIFICADA

Autor: Ana Gutiérrez Pérez

Directora: Claire Antonelli

Tutor: Juan Carlos Cabanelas Valcárcel

Ingeniería Industrial Superior
Leganés, 26 de Abril de 2013

Título: NANOCOMPOSITES DE MATRIZ EPOXI REFORZADA CON SÍLICE MODIFICADA

Autor: Ana Gutiérrez Pérez

Directora: Claire Antonelli

EL TRIBUNAL

Presidente: Berna Serrano Prieto

Vocal: Antonio Aznar Jiménez

Secretario: María González González

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 26 de Abril de 2013 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo pone fin a una larga etapa, un recorrido que no podría haber llevado a cabo sin la ayuda y el apoyo de muchas personas, a las que quiero aprovechar para mencionar en este pequeño espacio.

A mi familia, por su paciencia, comprensión y apoyo siempre. Se que han sufrido y se han alegrado tanto o más que yo con cada noticia a lo largo de estos años.

A mis amigos... los de la universidad, porque sin ellos todo habría sido diferente, gracias por vuestra ayuda siempre y por hacer más divertido lo que a veces ha sido muy cuesta arriba; y los de fuera, por recordarme que hay vida más allá de Leganés...! A Pablo, por ayudarme en estos últimos meses a sobrellevar las largas tardes de laboratorio y animarme a seguir y a visualizar el fin...Por su interés en conocer el proyecto y todo aquello que hacía en la universidad cada tarde, por compartir conmigo este final.

En especial a Claire Antonelli, por confiar en mí para realizar este proyecto. Por su apoyo en todo momento, cuando a veces las cosas no salían, por lo fácil que ha sido el trabajo a su lado, por todo el tiempo que me ha dedicado y todo lo que me ha ayudado para que las cosas salieran lo mejor posible, sin importar el día o la hora en que hubiese que trabajar.

A Juan Carlos Cabanelas, por su rápida atención cuando contacté con él para realizar el proyecto final de carrera bajo su tutela, por la facilidad en las comunicaciones y su disponibilidad, y por su flexibilidad ante los cambios que se han ido sucediendo desde que comenzamos este proyecto.

A José Joaquín, Amaia, Juan Carlos y demás personas que he conocido en el día a día en el laboratorio y que me han prestado su ayuda siempre que lo he pedido. Gracias por hacerme sentir como en casa.

Y a todo el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química en general, por prestarme sus instalaciones, equipos y material para poder realizar este trabajo.

A todos, muchas gracias.

RESUMEN

Hasta hoy se han dedicado numerosas investigaciones al desarrollo de materiales nanocompuestos (nanocomposites) debido al importante potencial que tienen a la hora de mejorar las propiedades del material no reforzado. La introducción de refuerzos de tamaño nanométrico hace que la zona de interfase entre la matriz y las nanopartículas sea mayor en comparación a los composites tradicionales, por lo que el comportamiento de la zona interfacial es de especial importancia. Debido al volumen importante de interfase, las propiedades específicas de esta zona pueden tener repercusiones sobre las propiedades generales del nanocomposite. En este proyecto se tratan superficialmente nanopartículas de sílice con diferentes organosilanos con el fin de modificar la interfase y ver cómo es la respuesta mecanodinámica del material. Estas modificaciones superficiales resultan especialmente interesantes pues permiten la unión entre la parte orgánica del nanocomposite, que en este caso es una matriz de resina epoxi, y la fase inorgánica representada por nanopartículas de sílice. Con el fin de caracterizar estos tratamientos superficiales, se ha realizado medidas de ángulos de contacto. El uso de la calorimetría diferencial de barrido ha permitido obtener parámetros como la temperatura de transición vítrea y la variación de la capacidad calorífica. También, se ha determinado el módulo de almacenamiento y se han estudiado las diferentes relajaciones mediante ensayos de DMTA. Mediante microscopía electrónica de barrido se han estudiado las superficies de fractura y el grado de dispersión de los nanoreforzos. A partir del estudio de la morfología, de las propiedades térmicas y dinamomecánicas de los diferentes nanocomposites elaborados se ha intentado establecer una relación entre éstas y la caracterización de los tratamientos superficiales.

ABSTRACT

Until today numerous investigations have been devoted to the development of nanocomposite materials (nanocomposites) because they have a great potential in improving the properties of unreinforced material. Introducing nanometric reinforcements makes the interface area between the matrix and the nanoparticles larger compared to traditional composites, so that the behavior of the interface is of particular importance. Due to the large volume of interface, the specific properties of this area can have an impact on the general properties of the nanocomposite. In this project silica nanoparticles are surface treated with different organosilanes in order to modify the interphase and see how the dynamic mechanical response of the material is. These surface modifications are particularly interesting since they allow the bond between the organic part of the nanocomposite, which in this case is an epoxy resin matrix and the inorganic phase represented by silica nanoparticles. In order to characterize these surface treatments was made contact angle measurements. The use of differential scanning calorimetry has allowed obtaining parameters such as glass transition temperature and the variation of the heat capacity. Also, we have determined the storage module and it has been studied the various relaxations by DMTA testing. By scanning electron microscopy it has been studied fracture surfaces and the degree of dispersion of nanoreinforcements. From the study of the morphology, the thermal and dynamic mechanical properties of the different nanocomposites prepared, it has attempted to establish a relationship between these and characterization of surface treatments.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1.INTRODUCCIÓN.....	1
I. Introducción a los nanocomposites de matrices termoestables.....	1
I.1 Introducción a los materiales compuestos.....	1
I.2 Caso particular de los nanocomposites.....	3
I.3 Matrices poliméricas termoestables.....	6
I.4 Nanorefuerzos de sílice.....	14
I.5 Tratamiento superficial de nanorefuerzos.....	14
II. Caracterización de los tratamientos superficiales por medida de ángulo de Contacto.....	18
1.2. OBJETIVOS.....	24
 CAPÍTULO 2. EXPERIMENTAL.....	25
2.1 MATERIALES.....	25
2.1.1 Nanopartículas de sílice.....	25
2.1.2 Agentes de acoplamiento: organosilanos.....	26
2.1.3 Jeffaminas.....	26
2.1.4 Resina epoxi.....	27
2.1.5 Endurecedor.....	28
2.1.6 Agente desmoldeo.....	28
2.1.7 Vidrio.....	28
2.2 PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES.	29
2.2.1 Tratamientos superficiales de la nanopartículas de sílice por organosilanos..	29
2.2.2 Incorporación en resina epoxi y curado.....	30
2.3 TÉCNICAS Y MÉTODOS.....	31
2.3.1 Medidas de Ángulos de contacto.....	31
2.3.1.1 Preparación de las muestras.	31
2.3.1.2 Método empleado.	34
2.3.2 DMTA.	40
2.3.2.1 Introducción al análisis dinámico termomecánico.....	40
2.3.2.2 Preparación de las muestras.	41
2.3.2.3 Método empleado.	43
2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).	45
2.3.3.1 Introducción a la calorimetría diferencial de barrido.....	45
2.3.3.2 Preparación de las muestras.	46

2.3.3.3 Método empleado.	48
2.3.4 SEM.	49
2.3.4.1 Introducción a la microscopia electrónica de barrido.	49
2.3.4.2 Preparación de las muestras.....	52
2.3.4.3 Método empleado.	53
CAPÍTULO 3: RESULTADOS.	55
3.1 ÁNGULO DE CONTACTO.	55
3.1.1 Escala de hidrofobicidad.	55
3.1.2 Afinidad con DGEBA.	59
3.1.3 Energía superficial (SE): componentes polar y dispersa.	59
3.2 MEDIDAS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA POR DSC.	62
3.3 ANÁLISIS TÉRMICO Y DINAMO MECÁNICO.	64
2.1.8 Módulo de almacenamiento: E'	64
2.1.9 Temperaturas de transición: T_{α} , T_{β} Y E_a	67
3.4 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA POR SEM.....	74
CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS.....	82
ANEXO I.....	84
GLOSARIO.....	86
BIBLIOGRAFÍA.....	87

CAPITULO 1.INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. INTRODUCCIÓN

Este trabajo consiste en el estudio de la influencia de las modificaciones superficiales realizadas a nanopartículas de sílice en las propiedades de un material compuesto. Este manuscrito se divide en 4 partes: introducción, experimental, resultados y conclusiones. La introducción presenta los aspectos fundamentales que deben considerarse para comprender la problemática de las modificaciones superficiales de nanorefuerzos. A continuación, el capítulo experimental detalla los materiales y métodos empleados en el estudio. En el capítulo de resultados se recoge la información obtenida en cada uno de los ensayos, resumida en forma de gráficas y tablas para permitir una mejor comprensión de los valores obtenidos y establecer relaciones y tendencias. Finalmente, en el capítulo de conclusiones, se pretende alcanzar una justificación a los fenómenos observados con el fin de entender el comportamiento del material compuesto frente a las modificaciones realizadas.

I. Introducción a los nanocomposites de matrices termoestables

I.1. Introducción a los materiales compuestos.

Los materiales compuestos son muy antiguos y también están presentes en la naturaleza, como el hueso (formado por fibras de colágeno y una matriz de hidroxiapatita) o la madera (fibras de celulosa en una matriz de lignina). Durante siglos se ha utilizado la paja para reforzar los ladrillos de barro o adobes.

Pero los humanos no comenzaron a darse cuenta de las verdaderas posibilidades de este tipo de material hasta hace bien poco, hacia la segunda mitad del siglo XX. Las propiedades de los composites son verdaderamente asombrosas, si se comparan con las de los elementos que los constituyen; las combinaciones de propiedades de los materiales se han ampliado y se siguen ampliando, mediante el desarrollo de los materiales compuestos.

En términos generales, un material compuesto es un material multifase que conserva una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible.

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos fases: una llamada matriz, que es continua y rodea a la otra fase, denominada dispersa; las fases constituyentes deben ser químicamente distintas y separadas por una intercara o interfase. Las propiedades de los compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de las geometrías de las fases relativas, entendiéndose por esta última, la forma, el tamaño, la distribución y la orientación de las partículas.

Los materiales compuestos se clasifican según el tipo de matriz y el tipo de refuerzo que presenten.

Según el tipo de matriz:

– **Matriz metálica:**

Los materiales compuestos de matriz metálica han sido desarrollados principalmente para componentes aeroespaciales y de motores de automoción. Poseen alta resistencia y muy bajo peso.

Así, encontramos como ejemplos de los materiales compuestos de matriz metálica las aleaciones de aluminio con refuerzos de fibras de boro, aleaciones de aluminio reforzados con partículas de alúmina y carburo de silicio, etc.

– **Matriz cerámica:**

Los materiales compuestos de matriz cerámica son más recientes, y mejoran las propiedades mecánicas como la resistencia y tenacidad de los materiales cerámicos tradicionales, especialmente en rangos de bajas temperaturas. Los compuestos de matriz cerámica presentan una enorme complejidad, tanto en su comportamiento como en su producción industrial. El objetivo es disponer de un material cerámico con la inherente resistencia térmica de los cerámicos, pero con un valor de tenacidad que permita su utilización en aplicaciones estructurales.

Las principales fibras de refuerzo que se combinan con las matrices cerámicas son las de carburo de silicio y las de óxido de aluminio, y en el caso de fibras discontinuas y partículas se utilizan como refuerzo agujas cerámicas de carburo de silicio. Tejidos tridimensionales de fibra de grafito, entre los que se infiltra una matriz de carbono mediante un proceso iterativo de pirólisis y/o de posición en fase vapor, se han desarrollado para el revestimiento externo de los transbordadores espaciales, o como frenos de disco para aviones y automóviles de competición.

– **Matriz polimérica:**

Los materiales compuestos de matriz polimérica, son materiales con buenas propiedades mecánicas, resistentes a la corrosión y a los agentes químicos, y que dadas sus particulares características, pueden ser moldeados con absoluta libertad de forma.

Los compuestos de matriz polimérica son los mejor caracterizados y los de mayor utilización industrial. Desde 1980, aviones civiles y militares incorporan progresivamente estos materiales en su estructura externa, hasta un 40% del peso total. Se requiere todavía mejorar su tolerancia al daño, o capacidad de la estructura para soportar los accidentes usuales de servicio (corrosión, impactos, etc.), sin una degradación significativa de sus propiedades.

Según la forma del refuerzo

– **Materiales compuestos reforzados con partículas:**

Un material compuesto particulado es aquel en el que la partícula de refuerzo tiene aproximadamente las mismas dimensiones en todas direcciones. Por tanto, las partículas pueden ser acículas, esferas, láminas y de muchas otras formas.

En estos materiales compuestos, el tamaño, forma (la razón de aspecto, que es el cociente entre las dimensiones mayor y menor de la partícula) y distribución, además de la proporción y el módulo de las partículas, afectan a las propiedades del material compuesto. Por lo general, las partículas de tamaño más pequeño y más redondeado suelen dar mejores resultados.

Algunos de los materiales empleados en la fabricación de partículas son la alúmina, sílice, titanio, etc.

– **Materiales compuestos reforzados con fibras:**

La mayoría de los materiales compuestos reforzados con fibra consiguen una mejor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso. El material de la matriz transmite la fuerza a las fibras, las cuales soportan la mayor parte de la fuerza aplicada. La resistencia del material compuesto puede resultar alta a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. Por ejemplo, en las estructuras de hormigón se introducen varillas de acero, y las fibras de vidrio en una matriz polimérica producen un material para aplicaciones en las industrias de automoción y aeroespacial, etc.

En la actualidad, las tres fibras de uso más extendido son las de vidrio, de carbono/ grafito y de la aramida, conocida como Kevlar.

– **Materiales compuestos estructurales:**

Los compuestos laminares y los paneles sándwich son dos de los compuestos estructurales más comunes; a continuación se ofrece una visión superficial de estos materiales.

Un material compuesto laminar consta de láminas o paneles que tienen una dirección preferente con elevada resistencia, tal como ocurre en la madera y en los plásticos reforzados con fibras continuas y alineadas. Las capas se aplican y luego se pegan entre sí, de modo que la orientación de la dirección de elevada resistencia varía en cada una de las sucesivas capas. Por ejemplo, en la madera contrachapada, las direcciones de elevada resistencia de las sucesivas capas forman ángulos rectos entre sí. Las láminas también se pueden construir utilizando materiales plásticos para la matriz y algodón, papel o fibra de vidrio tejida como material de refuerzo. Así, un material compuesto laminar es relativamente resistente en varias direcciones del plano bidimensional; sin embargo, la resistencia en una dirección determinada es, desde luego, menos que la que resultaría del alineamiento de todas las fibras en esa dirección. Un ejemplo de una estructura laminar relativamente compleja es la de los esquís modernos.

Los paneles sándwich se consideran un tipo de materiales compuestos estructurales y consisten en dos láminas externas fuertes, o caras, separadas por una capa de material menos denso, o núcleo, que tiene baja rigidez y baja resistencia. Las caras resisten la mayor parte de las cargas en el plano, y también cualquier esfuerzo de flexión transversal. Los materiales de las caras suelen ser aleaciones de aluminio, plásticos reforzados con fibras, titanio, acero y madera contrachapada. Estructuralmente, el núcleo tiene dos funciones. En primer lugar separa las caras y resiste la deformación perpendicular al plano de la cara. En segundo lugar, aporta cierto grado de resistencia a la cizalladura a lo largo de los planos perpendiculares a las caras. Como núcleo se utilizan varios tipos de materiales y estructuras, como por ejemplo polímeros espumosos, cauchos sintéticos, cementos inorgánicos y madera balsa. Otro popular núcleo consiste en una estructura “en panal”: delgadas láminas dispuestas en forma de celdillas hexagonales trabadas con sus ejes perpendiculares a los planos de las caras. El material del panal puede ser similar al de las caras. Se construyen paneles tipo sándwich para gran cantidad de aplicaciones, como techo, suelos, paredes de edificios, aviación, etc.

1.2. Caso particular de los Nanocomposites.

Esta última década, han cobrado especial importancia en la investigación los refuerzos de tamaño nanométrico. La transición de micropartículas a nanopartículas conlleva una serie de

cambios en las propiedades físicas del material, en especial la relación superficie volumen. Al aumentar la proporción de superficie de nanorefuerzo que está en contacto con la matriz, se genera una zona de interfase de mayor tamaño, la cual puede tener grandes efectos en las propiedades del compuesto global.

La interfase (ver fig. 1.1) es la región de grosor finito formada entre dos fases diferentes y que separa cada una de las partes homogéneas del material compuesto.



Figura 1.1. Representación esquemática de nanopartícula e interfase.

Para obtener elevadas prestaciones en los nanocomposites, es importante mejorar tanto la dispersión del componente inorgánico en la matriz orgánica como la adhesión entre ambos. La interfase debe ser optimizada según la propiedad que se desee incrementar.

A la hora de incorporar nanorefuerzos en una matriz, se pueden observar varios fenómenos en la interfase relacionados con el *grado de interacción* entre las nanopartículas y la matriz, y con el *grado de dispersión* de las nanopartículas en la matriz. En cuanto al grado de interacción puede presentar:

- Baja interacción entre la matriz y los nanorefuerzos y por tanto, mala adhesión.
- Elevada interacción entre la matriz y los nanorefuerzos, y por tanto una gran adhesión entre las dos fases.

En cuanto al grado de dispersión de las nanopartículas en el seno de la matriz:

- Nanopartículas muy dispersas y por tanto una área interfacial muy grande y óptima.
- Nanopartículas poco dispersas, con formación de aglomerados y por tanto un área interfacial menor que la pronosticada.

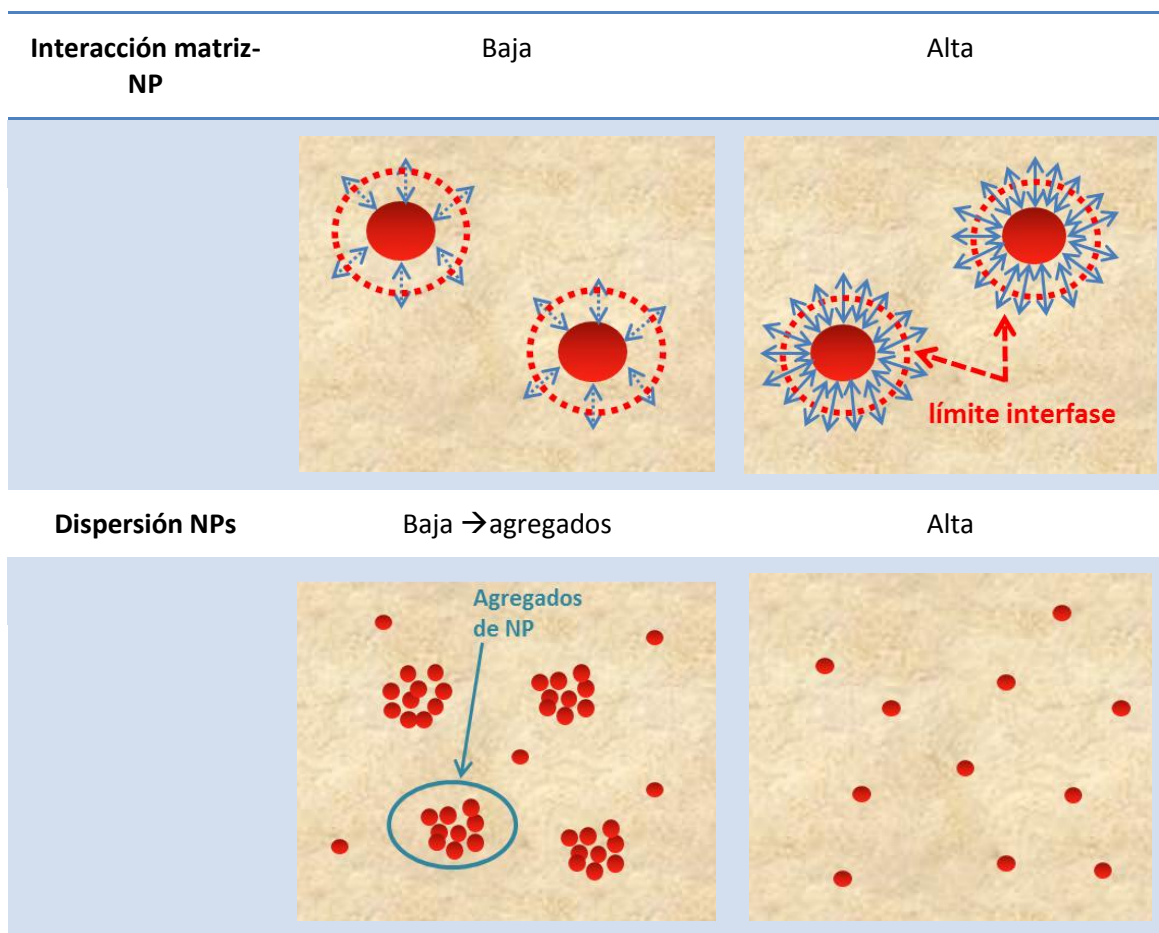


Tabla 1.1. Resumen distribuciones e interacciones en el interior del nanocomposite.

Las distintas combinaciones de estos fenómenos determinan las propiedades de la interfase, y por tanto del material global.

Para controlar la adhesión en dicha interfase se puede mejorar las interacciones matriz/carga y por tanto el estado de dispersión, realizando una modificación superficial de los nanorefuerzos. En el caso de nanocomposites de matriz polimérica, los tratamientos químicos superficiales de los nanorefuerzos pueden ser más o menos elaborados desde la utilización de un agente de acoplamiento, como por ejemplo los organosiloxanos, hasta el anclaje más complejo de cadenas poliméricas.

En este trabajo se ha optado por el uso de nanopartículas de sílice y el empleo de diferentes organosiloxanos como tratamientos superficiales de los que detallaremos a continuación las características para su introducción en una matriz termoestable.

Es importante destacar que las nanopartículas de sílice, a diferencia de otras cargas de refuerzo no esferoidales (talco, mica, fibra etc.) presentan la mayor relación superficie/volumen. Esto implica que la superficie que ocupa la interfase es ahora mucho mayor, y por tanto los fenómenos que tengan lugar en esta zona pueden afectar de manera más significativa a las propiedades del composite.

1.3. Matrices poliméricas termoestables

Introducción a los polímeros termoestables

Una definición bastante precisa de lo que es un polímero fue dada por Metanowski [Metanowski, 1993]: “Sustancia compuesta por moléculas caracterizadas por la repetición múltiple de una o más especies de átomos o grupos de átomos (unidad repetitiva constitucional) unidas entre sí en cantidades suficientes para proporcionar un conjunto de propiedades que no varían marcadamente al añadirle o quitarle una o varias de las unidades repetitivas constitucionales”.

Los polímeros, en base a su respuesta ante las variaciones de temperatura, pueden clasificarse en dos grandes categorías: termoplásticos y termoestables.



	Termoplásticos	Termoestables
<i>Calor</i>	Funde	No funde
<i>Estructura (matriz)</i>	Lineales Ramificados 	Entrecruzados 
<i>Cristalinidad</i>	Amorfos o cristalinos	Amorfos
<i>Propiedades Mecánicas</i>	Rígidos a $T < T_g$ $E \sim 10^3$ MPa	Rígidos $E \sim 10^4$ MPa
<i>Procesado</i>	Sin reacción química	Con reacción química
<i>Ejemplos</i>	PE, PP, PVC	Resinas epoxi, resinas fenol-formaldehído

Tabla 1.2. Comparación propiedades polímeros termoestables y termoplásticos.

Según J.P. Pascault [Pascault, 2002], los polímeros termoestables, pueden ser definidos como redes poliméricas formadas por la reacción química de monómeros, con al menos un número de grupos reactivos por molécula mayor o igual a tres (funcionalidad ≥ 3), presentes en una cantidad tal que el estado gel sea alcanzado para una conversión particular durante la síntesis. La reacción de formación de los polímeros termoestables es un proceso irreversible, con lo cual estructura y forma final son definidas al mismo tiempo. Estos polímeros son normalmente amorfos, el carácter entrecruzado de la red impone una serie de restricciones que dificultan el ordenamiento de la red de cadenas poliméricas. Uno de los parámetros más importantes que caracterizan a los termoestables es el valor de su temperatura de transición vítrea (T_g).con

respecto al valor de la temperatura a la que se encuentra el polímero. Sobre este parámetro se profundizará más adelante.

Existen muchos tipos de resinas termoestables (fenólicas, poliéster, epoxi...) pero nos centraremos únicamente en las resinas epoxi, que son la matriz de este trabajo.

Transiciones térmicas

Este apartado describe las transiciones térmicas en polímeros en general y su análisis en polímeros termoestables en particular. Según K.P. Menard [Menard, 2008], las transiciones térmicas en polímeros pueden ser descritas en términos de volumen libre y tiempos de relajación. El volumen libre de un polímero, V_f , se define como el espacio del que dispone una molécula para moverse internamente por la red de cadenas de carbono. Este concepto puede explicarse siguiendo el Modelo Crankshaft, en el cuál cada molécula es representada como una serie de segmentos unidos entre sí. Este modelo considera a la molécula como un conjunto de segmentos móviles con ciertos grados de libertad y permite explicar las distintas transiciones observadas en un polímero.

En la siguiente imagen pueden verse los diferentes movimientos que pueden experimentar los átomos y cadenas de un polímero. A continuación se explican las diferentes transiciones térmicas a las que corresponderían cada uno de ellos.

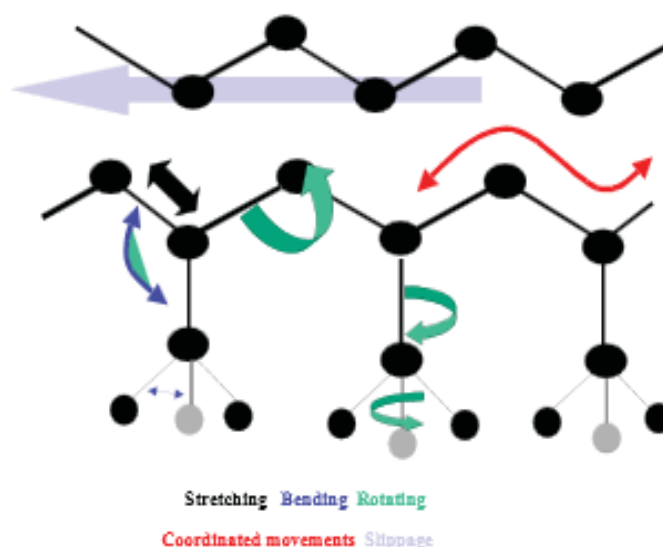


Figura 1.2. Movimientos moleculares en el interior de un polímero según el Modelo Crankshaft. [Menard, 2008].

A medida que el material se calienta y expande, el volumen libre y por tanto, la movilidad de las cadenas aumenta; con ello, pueden producirse movimientos en los nudos (*bending* y *stretching*), así como desplazamientos de las cadenas laterales. Esto es lo que se conoce como transición gamma T_γ . Si la temperatura y el volumen libre continúan aumentando, todas las cadenas laterales y grupos de algunos átomos localizados, tienen espacio suficiente para

desplazarse. Este cambio se conoce como transición beta, T_β , y a pesar de mostrar una correlación empírica con la tenacidad, no es siempre un indicador de dicha propiedad. Un mayor aumento de la temperatura conduce a la transición vítrea, T_α , donde las cadenas de la región amorfa comienzan a coordinar movimientos a gran escala (*coordinated movements*); es una transición exclusiva de polímeros con región amorfa, ausente en aquellos 100% cristalinos. Un posterior calentamiento conduciría a otras transiciones en el caso de polímeros cristalinos y semicristalinos que conllevan una reducción (*slippage*) de la cristalinidad para finalmente llegar a la fusión del polímero. En el caso de los polímeros termoestables, tras la transición vítrea no tienen lugar más transiciones, y el resultado de seguir aumentando la temperatura es que la muestra comienza a arder; esto es debido a que las redes entrecruzadas impiden que las cadenas poliméricas se deslicen entre ellas. Cada una de estas diferentes transiciones proporciona entonces una información específica y la técnica de predilección para detectarlas es el análisis dinámico mecánico en función de la temperatura (DMTA).

Dentro de estas transiciones térmicas, destaca la temperatura de transición vítrea, T_g , que es una de las propiedades más importantes y características que definen a un polímero, ya que esta temperatura corresponde con el paso del polímero de un estado vítreo a un estado gomoso. El valor de esta temperatura está por tanto directamente relacionado con las propiedades mecánicas (resistencia, dureza, fragilidad, elongación...) que el polímero presenta a la temperatura que se encuentra expuesta.

La técnica más empleada por su medida es la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y su valor suele ser asimilada a la transición T_α medida por DMTA.

En la siguiente tabla se establece una comparación de algunas propiedades de los estados gomoso y vítreo:

Propiedad	Vítreo	Gomoso
<i>Equilibrio termodinámico</i>	No	Sí
<i>Movilidad molecular</i>	Local	Cooperativa
<i>Influencia de la densidad de entrecruzamiento en las propiedades</i>	Baja	Alta
<i>Efecto de la Temperatura en las propiedades</i>	Ley de Arrhenius	Ecuación WLF
<i>Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})</i>	$1,5 \cdot 10^{-4}$ - $3,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$ - $8 \cdot 10^{-4}$
<i>Capacidad calorífica ($kJ \cdot kg^{-1} K^{-1}$)</i>	1-1,6	1,6-2,2
<i>Módulo de Young (GPa)</i>	1-5	10^{-3} - 10^{-1}
<i>Coefficiente de Poisson</i>	0,30-0,46	0,49-0,5

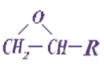
Tabla 1.3. Comparación estados vítreo y gomoso.

El valor de Tg depende de las características estructurales del polímero:

- Simetría: Los polímeros con simetrías estructurales presentan momentos dipolares más bajos y por tanto una Tg menor.
- Flexibilidad de las cadenas. Cuanto más rígida (o menos flexible) sea una cadena, menor será la probabilidad de que experimente un movimiento de rotación cuando aumente la temperatura, y por lo tanto el valor de Tg es mayor. La flexibilidad de las cadenas disminuye al introducir átomos voluminosos o grandes grupos atómicos que restringen la rotación molecular.
- Entrecruzamiento. Cuanto mayor sea el grado de entrecruzamiento, menor será la movilidad molecular y mayor será el valor de la Tg.
- El peso molecular. La Tg aumenta al aumentar el peso molecular, pero a pesos moleculares elevados, son independientes de este.

Resina epoxi

Las resinas epoxi, o epoxídicas, son productos obtenidos de la química del petróleo que se presentan en forma de sólidos o de líquidos más o menos viscosos. Antes de curarlas, son solubles y fusibles y no poseen ninguna propiedad mecánica reseñable. Sin embargo, son capaces de reaccionar con endurecedores o agentes de curado para originar estructuras muy reticuladas, insolubles, infusibles, con excelentes propiedades, y se clasifican dentro de los polímeros termoestables.

En un sentido amplio, el término epoxi se aplica al grupo químico: , que recibe el nombre de grupo epoxi o anillo oxirano.

Las resinas epoxi poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula cuya apertura inicia la reacción de polimerización. Sin embargo, cuando el término resina epoxi se aplica a la resina ya curada, puede que no contengan estos grupos oxirano.

Alrededor del 80% de las resinas que se utilizan en el mercado son derivados de la reacción del bisfenol A y la epiclorhidrina. La unión de estos compuestos da origen a una resina primaria, lineal, con grupos hidroxilo y epoxi que permiten una reticulación posterior mediante agentes químicos adecuados. Dependiendo de las proporciones de mezcla, los pesos moleculares de la resina pueden ir desde pocos cientos hasta más de 50000 g mol⁻¹, variando las propiedades del producto final.

El proceso de obtención de resina epoxi a partir de los compuestos antes mencionados consta de las siguientes etapas. En primer lugar se obtiene el prepolímero por medio del bisfenol A y la epiclorhidrina, utilizando NaOH como catalizador de esta reacción:

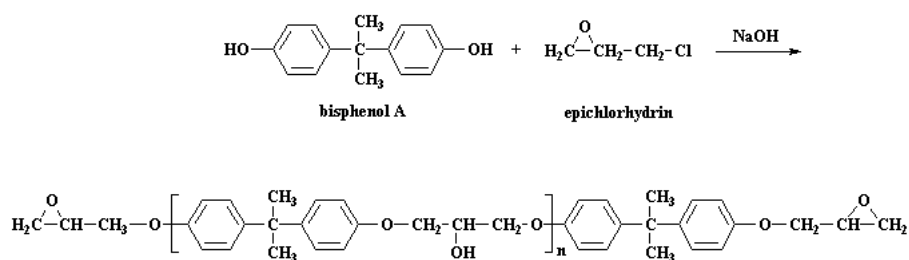


Figura 1.3. Reacción del bisfenol A con la epichlorhidrina. Obtención del prepolímero.

Lo primero que sucede, es que el NaOH reacciona con el bisfenol A, para dar la sal sódica de bisfenol A.

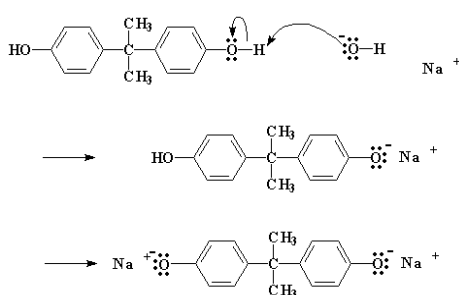


Figura 1.4. Reacción del NaOH con el bisfenol A. Obtención de la sal sódica de bisfenol A.

El oxígeno de la sal sódica de bisfenol A tiene tres pares de electrones sin compartir. El cloro de la epichlorhidrina posee una alta electronegatividad que provoca el desplazamiento del par que comparte con el carbono hacia sí. El hecho de que aparezca la sal con el oxígeno hace que el carbono libere el cloro y se una al oxígeno compartiendo uno de sus pares no enlazantes.

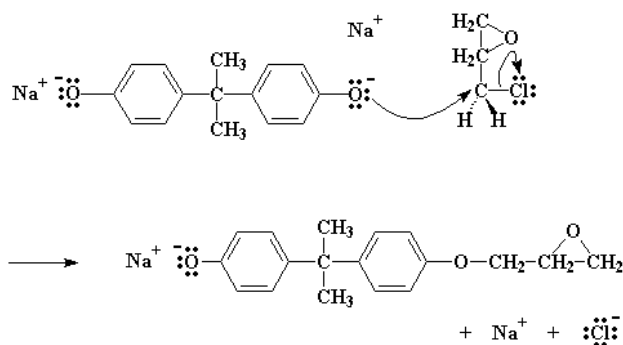


Figura 1.5. Liberación del cloro.

Con esto se obtiene una molécula similar al bisfenol A, pero sólo con un grupo epoxi, y también NaCl. El tamaño del prepolímero dependerá de la proporción de la epichlorhidrina - bisfenol A en la mezcla de reacción. Si hay dos de epichlorhidrina por cada molécula de bisfenol A ocurrirá lo siguiente:

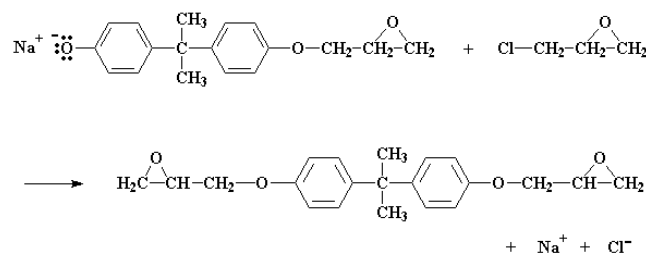


Figura 1.6. Obtención de una molécula similar al bisfenol A con dos grupos epoxi y de NaCl.

Es decir, obtenemos otro grupo epoxi en el otro extremo. Y la reacción entonces se detiene.

Las resinas primarias, prepolímeros, son compuestos no reticulados que no tienen mucha utilidad práctica. Esto es debido a que no se polimerizan por sí mismas debido a que necesitan catalizadores reticulantes. Por ello, se utilizan agentes químicos que tengan hidrógenos reactivos en su molécula para originar las resinas termoestables propiamente dichas. El curado de estos polímeros sintéticos con otros productos, llamados agentes de curado, permite obtener unos materiales que poseen unas buenas propiedades mecánicas, tales como dureza y módulo elevados, resistencia química, alta resistencia adhesiva, buena resistencia al calor y alta resistencia eléctrica.

Por tanto, la estructura generalizada del tipo de resina epoxi de bisfenol A puede representarse por la fórmula estructural siguiente:

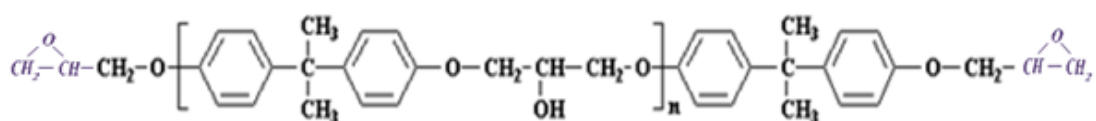


Figura 1.7. Fórmula estructural del Bisfenol A.

donde n es el número de unidades estructurales. Existen diferentes resinas comerciales para diferentes valores del parámetro n.

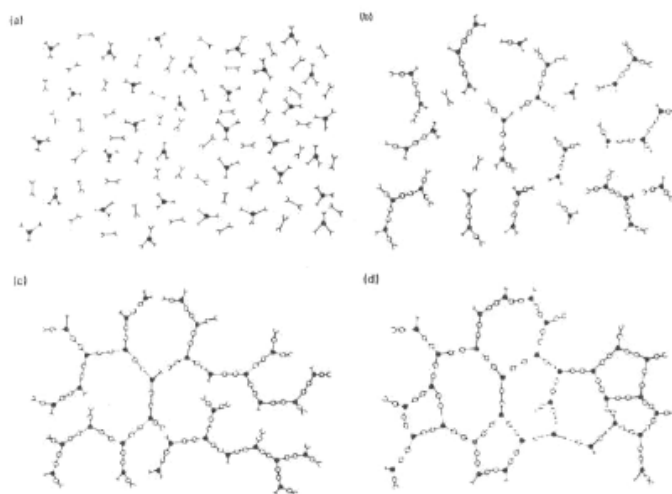
La distribución de pesos moleculares, y en consecuencia el peso molecular promedio, viene determinada principalmente por la relación entre las cantidades de epiclorhidrina y de bisfenol A; cuanto mayor sea n menor será el valor de la razón epiclorhidrina / bisfenol A.

Curado de polímeros

Según J.P. Pascault [Pascault, 2002], el proceso de curado supone la formación de una estructura reticular tridimensional a partir de la transformación de un líquido de bajo peso molecular en un polímero amorfo de alto peso molecular mediante la reacción con agentes endurecedores con dos o más grupos funcionales. Dentro de los diferentes agentes de curado existentes destaca especialmente el uso de aminas por su versatilidad. Dicho proceso puede producirse a temperatura ambiente o aplicando calor.

La reacción de curado es crucial en la utilización del material termoestable. El curado de termoestables es complejo e incluye varias etapas. Como se ilustra en la siguiente figura, la química del proceso de curado empieza con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas

que pronto empiezan a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse. A medida que la reacción avanza el peso molecular aumenta rápidamente y varias cadenas se unen en un retículo de peso molecular infinito.



Figurar 1.8. Representación en dos dimensiones del curado de un termoestable. a) Monómeros; b) crecimiento lineal y ramificación por debajo del punto de gel; c) formación de un gel, reticulación incompleta; d) termoestable, curado total.

Durante la formación de la red polimérica tienen lugar dos importantes transiciones: gelificación y vitrificación.

La *gelificación* ocurre rápidamente y de forma irreversible, el material pasa desde un estado de líquido viscoso hasta un estado de gel elástico y que marca el inicio de la aparición del retículo, suele llamarse punto de gel. Esto ocurre cuando una de las moléculas en crecimiento alcanza una masa tal que todos los nodos del sistema están conectados entre sí. El punto de gel es crítico en la manipulación de los materiales termoeestables, ya que a partir de este estado el material deja de fluir y no puede ser procesado. El fenómeno de la gelificación ocurre en una etapa determinada del proceso reactivo y depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de las especies reactivas. Después de la gelificación, la reacción continúa hasta la formación de un retículo infinito, con un aumento sustancial de la densidad de entrecruzamiento, de la temperatura de transición vítrea y de las propiedades físicas últimas alcanzadas.

La figura 1.9 ilustra la evolución de la viscosidad, el módulo elástico y la fracción de material soluble, como función de la conversión de los grupos reactivos (x). Cuando $x=x(\text{gel})$, la viscosidad tiende a infinito y comienza a tener sentido hablar de módulo elástico, además la fracción de material insoluble aparece.

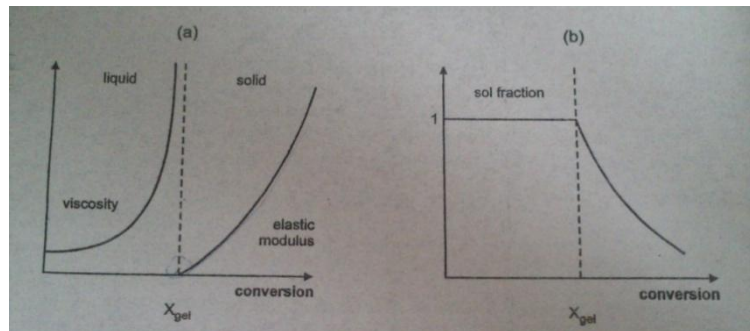


Figura 1.9. Evolución de las propiedades físicas de un polímero termoestable como función de la conversión de los grupos reactivos [Pascault, 2002]

La *vitrificación* se caracteriza por la transformación del polímero desde un estado de líquido viscoso o de gel elástico a un estado vítreo. Esta transformación se debe a una reducción en la movilidad del sistema mediante la formación de enlaces covalentes, hasta el punto en el que el movimiento de las largas cadenas propio de los estados gomoso y líquido, no es posible. Es entonces cuando la reacción de curado se detiene porque no es posible que continúen moviéndose. Esta reacción puede reactivarse aumentando la temperatura de curado (postcurado), así las cadenas comenzarán a reaccionar de nuevo.

Aplicaciones de las resinas epoxi

En general, las propiedades que determinan las aplicaciones de las resinas epoxi pueden resumirse en:

- Buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y muy alta resistencia al agrietamiento.
- Buena resistencia a los agentes químicos.
- Buena resistencia dieléctrica y alta resistividad.
- Mejores condiciones aislantes que los poliésteres.
- Altos coeficientes de expansión y conductividades térmicas.
- Buena adhesión gracias a la presencia de numerosos grupos polares en sus cadenas moleculares.
- Son muy resistentes a la abrasión e impermeables a los gases y vapores, por lo que son aptos para la protección y recubrimiento de superficies.
- Su flexibilidad y resistencia al impacto son menores que la de los termoplásticos, aunque la capacidad que poseen para ser combinados con diferentes tipos de refuerzos (cargas, materiales orgánicos e inorgánicos...) con el objetivo de aumentar sus propiedades mecánicas y eléctricas, han potenciado su uso en la industria electrónica y en el sector de la construcción.
- Todo esto, unido a sus bajos costes de producción, hace que estos materiales tengan una gran aplicación a nivel industrial como puede ser en cubiertas protectoras, adhesivos, revestimientos de suelos, tablas de surf, raquetas de tenis, mástiles de barcos, empastes, etc. La aplicación como adhesivos más conocida incluye los líquidos o pastas de dos componentes que curan a temperatura ambiente o a altas temperaturas.

Sin embargo, no todas las propiedades de este tipo de materiales son beneficiosas, y por ello presentan ciertas limitaciones a la hora de su aplicación. Presentan una gran fragilidad, y una baja tenacidad y resistencia a la fractura ocasionada por la alta densidad de los entrecruzamientos. Estas debilidades tratan de suplirse mediante la adición de nanorefuerzos

a la matriz polimérica, dando lugar al material compuesto, cuestión que se detalla más adelante.

1.4. Nanorefuerzos de sílice.

En este trabajo se emplean nanorefuerzos de sílice, que introducidos en la matriz de resina conformarán el nanocomposite.

La incorporación de un nanorefuerzo como las nanopartículas de sílice en la resina, persigue reducir las limitaciones que ésta presenta. La combinación de las ventajas de los polímeros (elasticidad, transparencia, flexibilidad, propiedades dieléctricas, etc.) con las de las nanopartículas inorgánicas (bajo peso, dureza, absorción específica de luz, resistencia a elevadas temperaturas, etc.) pretende una mejora esencialmente en las propiedades mecánicas y térmicas, con respecto a las del polímero orgánico.

1.5. Tratamiento superficial de nanorefuerzos.

El grado de adhesión en los nanocompuestos poliméricos que contienen cargas inorgánicas puede controlarse por medio de un tratamiento superficial que se aplica al nanorefuerzo previamente a su incorporación a la matriz.

Normalmente se emplean agentes de acoplamiento de tipo silano que pueden crear enlaces químicos entre la partícula y la matriz.

Los agentes de acoplamiento silano, u organosilanos, son moléculas con doble funcionalidad, por un lado pueden tener una afinidad por la matriz y por otro lado, una compatibilidad con la sílice. Tienen la habilidad de formar enlaces fuertes entre materiales orgánicos e inorgánicos. El esquema molecular de los organosilanos es el siguiente:

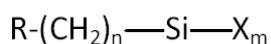


Figura 1.10. Organosilano.

Donde R es un grupo funcional orgánico no hidrolizable que se encuentra unido de manera estable al silicio a través de un enlace covalente y la adhesión al polímero se produce a través de este grupo. El grupo funcional X, puede reaccionar después de hidrolizarse, con los centros activos de sustratos inorgánicos o bien a través de condensación con otros compuestos de silicio formando enlaces de gran fortaleza.

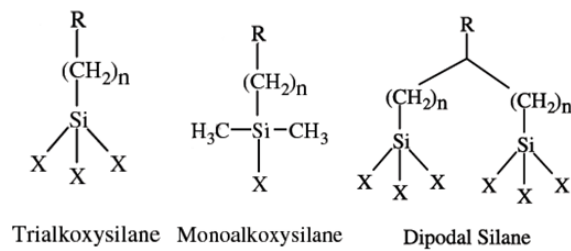


Figura 1.11. Organosilanos con diferentes grupos hidrolizables.

A continuación se explica cómo funciona el acoplamiento de un silano con 3 grupos hidrolizables, a una superficie previamente hidrolizada.

El mecanismo de interacción es conocido [Plueddeman, 1978], [Leydon, 1980] y puede ser descrito a través de las etapas mostradas en la figura 1.12:

Los grupos $-X$ se hidrolizan formando silanoles.

A continuación tiene lugar una reacción de condensación formándose oligómeros por puentes Si-O-Si siloxano, de modo que cada silicio, queda unido a otro a través de una molécula de oxígeno, y a su vez presenta un grupo OH libre para poder adherirse al sustrato.

Estos oligómeros se adhieren a la superficie inorgánica estableciendo enlaces de hidrógeno con los grupos OH de esta otra parte, que ha sido previamente hidrolizada.

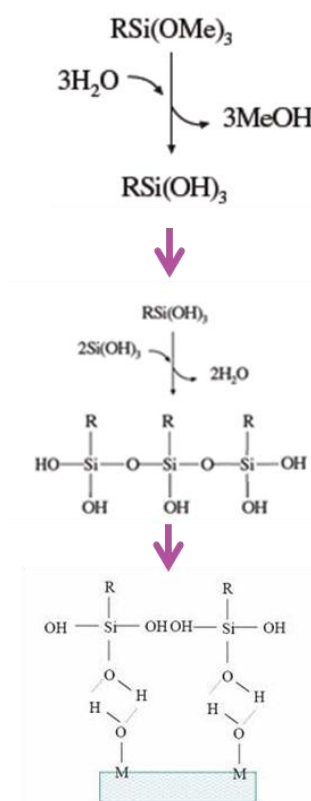


Figura 1.12. Acoplamiento silano [Arkles, 2006].

En este trabajo hemos optado por monoalcoxisilanos, para evitar el efecto de policondensación y estar seguros de que se forma una monocapa de silano sin la necesidad de realizar un estudio de silanización previa que hubiera sido necesaria para evitar la formación de multicapa. De este modo, en la interfase habrá una sola unión por cada silicio con los grupos hidroxilos superficiales de la sílice.

En la siguiente figura podemos ver cómo quedaría cada una de las nanopartículas tras el acoplamiento silano, en este caso, empleándose trialkoxysilanos:

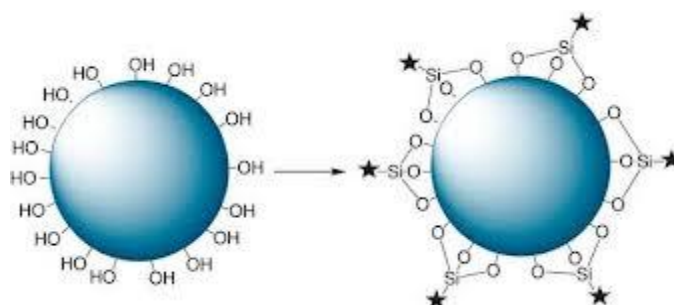


Figura 1.13. Nanopartícula con tratamiento superficial.

Las características de la adhesión carga-matriz van a depender de los grupos químicos de la superficie de la sílice.

Este acoplamiento será mejor cuando exista una buena compatibilidad entre estos grupos superficiales de la nanopartícula y la matriz. Para estudiar y controlar esta compatibilidad se han empleado tres organosilanos diferentes en este trabajo:

- GPDMS y APDMS. Ambos son compuestos de cadena relativamente corta y presentan en su extremo un grupo amino (APDMS) capaz de reaccionar con la DGEBA y un anillo oxirano (GPDMS) capaz de reaccionar con el agente de curado. El resultado esperado es una interfase fuerte donde los organosilanos hayan reaccionado con la matriz termoestable.

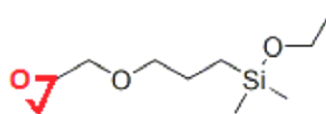


Figura 1.14. GPDMS.

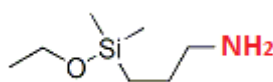


Figura 1.15. APDMS.

- OCDMES. Presenta una cadena de carbono de longitud superior a las anteriores, se une a la sílice a través del grupo cloro desprendiendo ácido clorhídrico. No presenta grupo reactivo y se espera una compatibilidad peor.

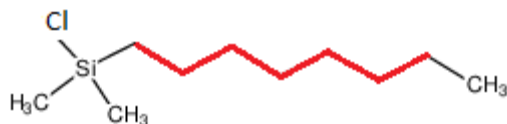


Figura 1.16. OCDMES.

A parte del uso de estos tres organosilanos se diseña otro tipo de interfase utilizando unas jeffaminas. Estas se añaden a una sílice previamente tratada con GPDMS. Las jeffaminas presentan una cadena más larga y un grupo amino al final de esta. Con ello, conseguimos variar la longitud de las cadenas, alejando el grupo reactivo amino de la superficie de la sílice conservando algunos grupos epoxi del GPDMS libres, de modo que se consigue una interfase irregular, más heterogénea que en los casos anteriores, y geométricamente más amplia.

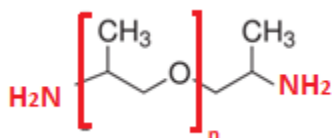
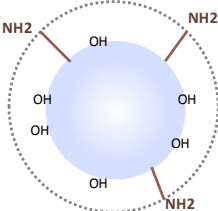
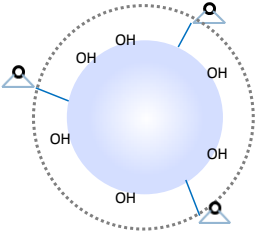
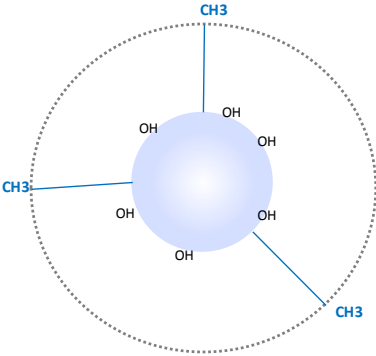
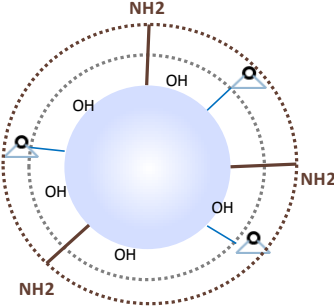
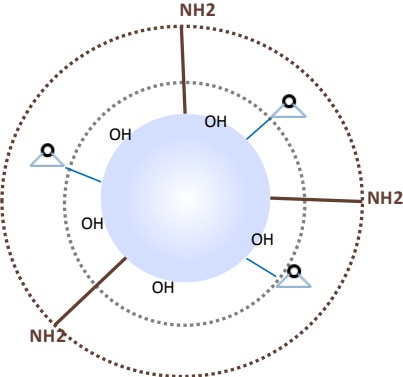


Figura 1.17. Jeffamina.

En la tabla 1.4 se muestra de forma esquemática cómo quedarían adheridas a la nano partícula las moléculas de los tratamientos descritos anteriormente (D230 y D400 son jeffaminas de diferente peso molecular, tal como se describe en la parte experimental).

Tabla 1.4. Interfase de nanorefuerzos con tratamientos superficiales.

APDMES	GPDMES	OCDMES
		
GP-D230	GP-D400	
		

II. Caracterización de los tratamientos superficiales por medida de ángulo de contacto.

Las propiedades físico-químicas de la interfase determinarán en gran parte las propiedades del nanocomposite debido a la proporción no despreciable de área interfacial generada. La interfase puede potenciar o empeorar propiedades del sistema completo.

Esta interfase es definida a partir del estado de dispersión y de las interacciones matriz carga. Atendiendo al estado de dispersión, cuanto mayor sea éste, mayor es el área total de nanopartículas en contacto con la matriz y mayor es, por tanto, el área de la interfase. El grado de interacción matriz carga también define el tamaño de ésta, y su efecto es actualmente tema

de estudio. Ambos factores definen una zona de interfase donde las propiedades son alteradas en comparación con el resto de la matriz. Esta zona donde el material muestra un comportamiento perturbado que puede ser una esfera de influencia mayor o menor tamaño según sean las interacciones y el grado de dispersión de la carga en el seno de la matriz.

El método propuesto para evaluar las características de los tratamientos superficiales e intentar establecer una correlación entre las propiedades del nanocomposite y las de la interface, es el cálculo de la energía superficial mediante mediciones de ángulos de contacto. Por eso, se propone simular las nanopartículas de sílice mediante puertas de vidrio hidroxilados tratados superficialmente y caracterizarlos mediante la medida de ángulos de contacto que se sustenta sobre conceptos básicos como tensión y energía superficial, adhesión, cohesión y mojabilidad.

Energía superficial

La naturaleza siempre tiende al estado de mínima energía posible. La creación de una superficie supone un coste energético, al que la naturaleza se opone; esta energía por unidad de superficie recibe el nombre de energía superficial y sus unidades son J/m^2 .

Un ejemplo de esto sería el caso de unas gotas de aceite flotando sobre agua. Estas gotas, tenderán a unirse convirtiéndose en una sola. El objetivo de esta unión es encerrar el mismo volumen de aceite en el mínimo área posible.

La interpretación microscópica de la energía superficial sugiere que para mantener la cohesión, las moléculas de la superficie de un líquido, es necesaria una fuerza neta hacia el seno del líquido (en este caso, hacia el seno de la gota de aceite), que de no existir permitiría a las moléculas de aceite escapar de la superficie. Es por ello, por tanto, que la energía superficial está íntimamente relacionada con el área de la superficie, ya que a mayor área, mayor es la energía superficial hay que invertir en mantener en cohesión las moléculas de la superficie.

En un sólido no es posible la determinación directa de su energía de superficie debido a la falta de movilidad de sus moléculas, por lo cual se debe recurrir a evaluar las interacciones entre el sólido y diversos líquidos para realizar una estimación de dicha energía superficial. Una descripción termodinámica de los fenómenos de mojabilidad de los sólidos puede realizarse mediante la evaluación de la energía de superficie a partir de la medida de ángulos de contacto.

Tensión superficial

Debido al coste energético de las superficies, aparece una fuerza asociada a la energía, que se opone a que las superficies aumenten de extensión.

Ésta es una fuerza por unidad de longitud, tangencial a la superficie, y en el sentido que tienda a disminuir la extensión de la superficie. Es la conocida como *tensión superficial* y sus unidades en el SI son N/m .

La tensión superficial es una medida directa de las fuerzas intermoleculares. A nivel microscópico, la tensión superficial se debe a que las fuerzas que afectan a cada molécula son diferentes en el interior del líquido y en la superficie. Así, en el seno de un líquido cada

molécula está sometida a fuerzas de atracción en todas las direcciones que en promedio se anulan. Esto permite que la molécula tenga una energía bastante baja. Sin embargo, en la superficie hay una fuerza neta hacia el interior del líquido, perpendicular a la superficie, haciendo que éste presente una resistencia a estirarse o romperse en esta zona, es la tensión superficial. Como consecuencia de esta atracción hacia el interior, el número de moléculas en la región superficial es inferior al resto del fluido. Este fenómeno es el responsable de que las moléculas de las sustancias en estado líquido tiendan a agruparse formando gotas

Este fenómeno se ve en la naturaleza a diario, es el caso de los insectos que pasean por la superficie del agua como si estuvieran caminando por ella, o la formación de gotas de rocío sobre las hojas de los árboles.

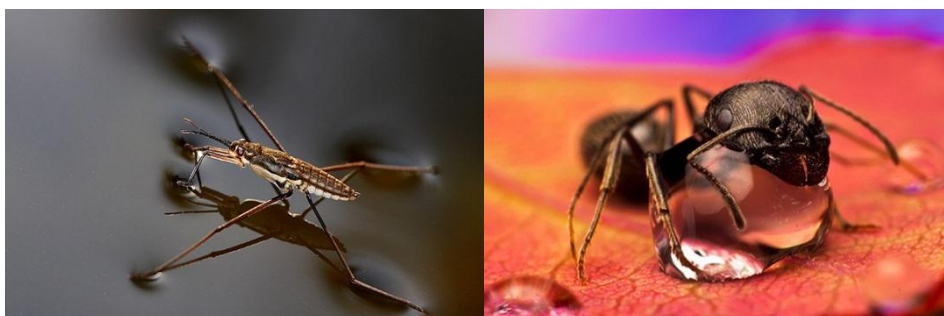


Figura 1.18. Ejemplos de tensión superficial en la naturaleza.

La tensión superficial depende de la naturaleza del líquido, del medio que le rodea y de la temperatura. Líquidos cuyas moléculas tengan fuerzas de atracción intermoleculares fuertes tendrán tensión superficial elevada. En cuanto a la influencia de la temperatura, un aumento de ésta provoca la disminución de la tensión superficial, ya que las fuerzas de cohesión disminuyen al aumentar la agitación térmica. La influencia del medio exterior se debe a que las moléculas del medio ejercen acciones atractivas sobre las moléculas situadas en la superficie del líquido, contrarrestando las acciones de las moléculas del líquido.

Mojado superficial y ángulos de contacto

Las propiedades superficiales de un material pueden determinarse con ayuda de la medida de los ángulos de contacto.

Al depositar un líquido sobre un sustrato sólido, se define un ángulo de contacto del líquido sobre el sólido, que se relaciona con la energía superficial del sustrato mediante la *ecuación de Young*:

$$\gamma_{1v} = \gamma_{12} + \gamma_{2v} \cdot \cos \theta$$

Donde

v hace referencia al vapor en equilibrio con el sólido 1 y el líquido 2.

γ_{1v} representa la energía superficial del sólido

γ_{2v} representa la energía superficial del líquido

γ_{12} representa la energía entre el sólido y el líquido

$\cos \theta$ es el coseno del ángulo de contacto

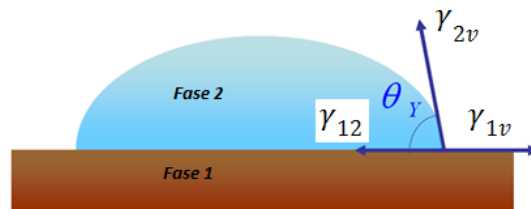


Figura 1.19. Energía superficiales sobre un conjunto líquido-sólido.

Adhesión y cohesión

La energía superficial está también asociada a un fallo en la adhesión entre dos fases. Este fallo conlleva la formación de nuevas superficies y por consiguiente, nuevas energías superficiales entran en juego. Esta energía superficial puede denominarse trabajo de adhesión W_a o trabajo de cohesión W_c , dependiendo si hablamos de adhesión o cohesión, y se definen como sigue [Packham, 2003]:

El trabajo de adhesión es la energía requerida para reversiblemente separar dos líquidos inmiscibles o bien dos sustancias en diferentes estados de agregación y formar áreas superficiales unitarias.

$$W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

Por otro lado, el trabajo de cohesión es el trabajo necesario para separar las moléculas de un mismo líquido que se extiende, de modo que éste pueda fluir a través de un sustrato; se puede calcular teniendo en cuenta la siguiente figura.

$$W_c = 2\gamma_1$$

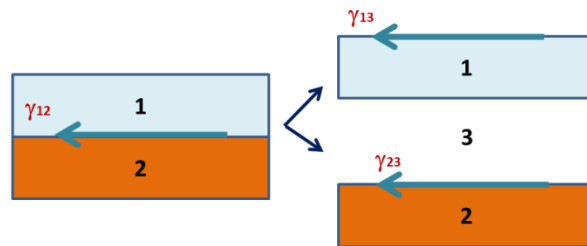


Figura 1.20. Ilustración energía superficial entre dos sustratos.

Mecanismos de adhesión.

No existe un modelo único que explique la unión adhesiva y pueda predecir su comportamiento, pero sí que varios modelos consiguen explicar una unión.

En este apartado se hace un resumen descriptivo de los principales modelos de unión adhesiva; algunos de ellos pueden ser relevantes a la hora de entender el papel de la interface en las propiedades de los nanocomposites [Berrocal, 2008]:

1. Anclaje mecánico: el anclaje del adhesivo penetra en las cavidades, poros y rugosidades superficiales del sustrato, aumentando la resistencia de la unión. La presencia de micro oquedades y rugosidades en la superficie del sustrato tiene un doble efecto: por un lado aumenta el área de contacto y por el otro, el adhesivo penetra en las porosidades del material, que una vez endurecido, ancla mecánicamente. Una de las principales críticas a este modelo es que la mejora de la adhesión no es necesariamente resultado del aumento de la resistencia mecánica; sino que la rugosidad superficial puede incrementar el área disipada viscoelásticamente o plásticamente alrededor del punto de rotura, en el material durante el fallo de la unión, por lo que aparente mayor resistencia.

2. Modelo electrónico. Este modelo se basa en la afirmación de que los electrones pueden transferirse del sustrato al adhesivo; como poseen diferente estructura en la banda electrónica, se transfieren electrones para igualar los niveles de Fermi. Este fenómeno induce la formación de una doble capa eléctrica en la intercara. Como resultado de estas fuerzas electrostáticas, se aumenta significativamente la resistencia de la unión adhesiva. De este modo, la unión adhesivo-sustrato, puede ser analizada como un condensador. Durante un fallo interfacial de este sistema, la separación de las dos placas del capacitor lleva a un incremento de la energía potencial hasta que ocurre la descarga. Es por ello que se considera que la fuerza de la unión adhesiva es el resultado de fuerzas atractivas electrostáticas a través de la doble capa eléctrica. Estas fuerzas electrostáticas se ponen de manifiesto al separar a alta velocidad uniones metal-adhesivo, en las que se pueden observar destellos eléctricos, además de

comprobarse un aumento en la adhesión. Existen dudas de si estos fenómenos electrostáticos son en realidad el resultado o la causa del incremento de adhesión.

3. Modelo de la difusión. Esta teoría está basada en la asunción de que la fuerza de adhesión entre dos polímeros se produce por la migración de unas cadenas poliméricas de dos superficies puestas en contacto. Esto implica que las cadenas macromoleculares son lo suficientemente movibles y mutuamente solubles. Esto es de gran importancia en algunos problemas de adhesión, como el curado y el proceso de soldadura. Como regla general se puede decir que dos polímeros son miscibles entre sí, y por lo tanto tendrá una componente importante el mecanismos de difusión, si poseen parámetros de solubilidad parecidos. Este modelo permite explicar la autoadhesión entre polímeros idénticos. Los inconvenientes de este modelo son que no se considera la energía de disipación que se produce plásticamente y viscoelásticamente durante la realización del ensayo mecánico. Los efectos debido al tiempo de contacto y peso molecular de los polímeros pueden explicarse mediante modificaciones en la cinética de mojabilidad.

4. Modelo de las capas débiles de rotura preferente. Este modelo estudia la serie de capas débiles que facilitan la rotura de la unión. Así postula que existen modificaciones y alteraciones del adhesivo y/o adherente en las inmediaciones de la intercara que llevan a la formación de una zona con un gradiente en las propiedades mecánicas. Es decir, que estas alteraciones no se encuentran en el resto del material. Estas capas interfaciales de débil cohesión pueden comenzar formándose por diferentes motivos como contaminación de la superficie, sustancias de bajo peso molecular o aditivos que migran a la interfase y la debilitan uniones entre sustrato y aditivo que favorezcan fallos, reorientación de cadenas de moléculas en la zona interfacial o un excesivo o inadecuado tratamiento superficial.

5. Modelo de la adsorción termodinámica. Esta teoría está basada en la suposición de que el adhesivo se adherirá al sustrato a causa de las fuerzas interatómicas e intermoleculares establecidas en la intercara, siempre que se consiga un íntimo contacto. Las fuerzas más comunes en la intercara resultan ser las de Van Der Waals y las interacciones ácido-base de Lewis. Las magnitudes de estas fuerzas se pueden relacionar, por medio de la termodinámica, como superficiales de energía libre /tanto el adhesivo, como la del adherente). Generalmente, la formación del conjunto ensamblado se produce a través de un contacto líquido-sólido, y por ello, el criterio de una buena adhesión viene a ser básicamente la condición de buen mojado, para cuantificar la mojabilidad se miden ángulos de contacto, a partir de los cuales se calcula la energía de superficie, como ya se ha explicado en los apartados anteriores.

6. Modelo del enlace químico. Esta teoría considera que la adhesión se debe a la creación de enlaces químicos entre el sustrato y el adhesivo. Estos enlaces se consideran enlaces primarios en comparación con interacciones físicas, tales como las fuerzas de Van Der Waals que son consideradas como interacciones secundarias. El término primario y secundario es consecuencia de la fuerza relativa de la energía del enlace de cada tipo de interacción. Así, por ejemplo, la energía típica de un enlace covalente es de 100 a 1000 KJ/mol, mientras que las

fuerzas de Van Der Waals o los puentes de hidrógeno no exceden los 50 KJ/mol. Los enlaces químicos pueden ser iónicos o covalentes. La formación de estos enlaces depende tanto de la reactividad del sustrato como de la del adhesivo. Uno de los principales ejemplos de aplicación es el uso de primers, que se utilizan para mejorar la fuerza de la unión entre el adhesivo y el sustrato; estos productos son capaces de reaccionar químicamente con ambas intercaras (adhesivo y sustrato), creando un puente químico. Los primeros basados en moléculas de silanos son los promotores más comunes de la adhesión. Su estructura está constituida por una cadena relativamente corta en la que en un extremo contiene un grupo polar que reacciona con un adhesivo adecuado; y en el otro un grupo apolar que reacciona con la superficie del sustrato.

III. Objetivos

Este trabajo pretende estudiar cómo puede afectar un tratamiento superficial de nanorefuerzos introducidos en una matriz termoestable sobre las propiedades térmicas y mecánicas del nanocomposite.

El método propuesto para evaluar las características de los tratamientos e intentar establecer una correlación entre las propiedades macroscópicas de los nanocomposites y la naturaleza de la interfase es el cálculo de la energía superficial mediante mediciones de los ángulos de contacto.

Los objetivos y etapas de este trabajo se dividen como:

- Preparación de nanocomposites a partir de nanopartículas de sílice tratadas superficialmente por diferentes organosilanos.
- Caracterización de estos tratamientos superficiales mediante medidas de ángulos de contacto en sistemas modelo consistentes en superficies de vidrio con el mismo tratamiento superficial.
- Caracterización térmica, dinamo mecánica y morfológica de los diferentes nanocomposites obtenidos.
- Intentar relacionar la caracterización de los tratamientos superficiales con las propiedades de los nanocomposites y evaluar las propiedades de la región interfacial.

CAPÍTULO 2: EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES

A continuación se presenta los principales reactivos que se han empleado en la realización de la parte experimental de este trabajo.

2.1.1 NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE

Las nanopartículas que se han utilizado han sido suministradas por Nissan Chemical Industries, LTD. Estas nanopartículas se encuentran diluidas en N,N-Dimethyl-acetamida, en una concentración del 20%. El inconveniente que presenta este disolvente, es su alto punto de ebullición, que hace complicada su eliminación.

El diámetro de las partículas es de 10-15nm según el proveedor.

Tabla 2.1. Propiedades del DMCA.

N,N-Dimethyl-acetamida	
Fórmula	C ₄ H ₉ NO
Peso Molecular (g.mol⁻¹)	87,12
Densidad relativa(g.cm⁻³)	0,94 g/cm ³ a 20 °C
Punto de ebullición (°C)	166 °C a 1.013 hPa

2.1.2 AGENTES DE ACOPLAMIENTO: ORGANOSILANOS

A continuación se muestra en la tabla 2.2, los organosilanos empleados, y en la tabla siguiente sus principales propiedades.

Tabla 2.2. Relación de organosilanos empleados.

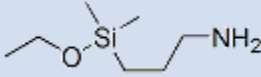
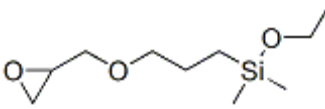
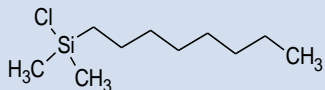
Fórmula química	Denominación	Proveedor	Fórmula
	(3-aminopropil) dimetiletoxisilano APDMES	abcr (ABCR GmbH & Co. KG)	C ₇ H ₁₇ NOSi
	(3-glicidoxipropil) dimetiletoxisilano GPDMES	abcr (ABCR GmbH & Co. KG)	C ₁₀ H ₂₂ O ₃ Si
	n-Octildimetilclorosilano ODMCS	abcr (ABCR GmbH & Co. KG)	C ₁₀ H ₂₃ ClSi

Tabla 2.3. Propiedades de los organosilanos empleados.

	APDMES	GPDMES	ODMCS
Pureza	97%	95%	97%
Peso Molecular (g.mol⁻¹)	161,32	218,37	206,83
Densidad (g.cm⁻³)	0,857	0,950	0,794
Punto de ebullición (°C)	78-79 (24mm Hg)	100 (3,0mm Hg)	222-225

2.1.3 JEFFAMINAS

Las jeffaminas empleadas fueron suministrada por Fluka y se utilizó el Poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether) 130, la D-230, y el Poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether) 300, la D400. Habitualmente se emplean como agentes de curado, para conseguir una mayor ductilidad en las matrices termoestables, pero en este trabajo, se emplean como tratamiento superficial.

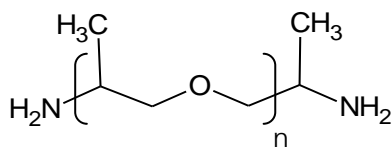


Figura 2.1. Fórmula estructural genérica de las jeffaminas.

Tabla 2.4. Propiedades de D-230 y D-400.

	D-230	D-400
N	~ 2,5	~ 6,1
Peso Molecular (g.mol⁻¹)	~ 230	~ 400
Densidad (g.cm⁻³)	0,948	0,970
Punto de ebullición (°C)	260 °C a 1.013 hPa	260 °C a 1.013 hPa

2.1.4 RESINA EPOXI

La resina empleada es el Poly(Bisphenol A-co-epichlorohydrin) glycidyl end-capped. La resina ha sido suministrada por Sigma Aldrich y algunos de sus datos técnicos son resumidos en la tabla siguiente:

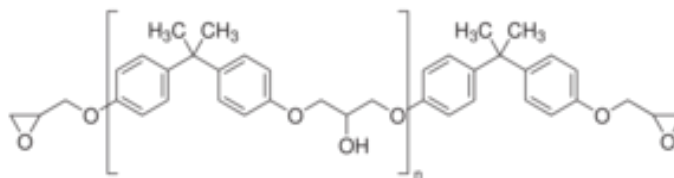


Figura 2.2. Fórmula estructural del Bisfenol A

Tabla 2.5. Propiedades de la epoxi.

Poly(Bisphenol A-co-epichlorohydrin) glycidyl end-capped	
Fórmula	$(\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_3)_n \cdot \text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_4$
Peso Molecular (g.mol⁻¹)	348
Densidad relativa(g.cm⁻³)	1.169 g/cm ³ a 25 °C
Peso equivalente(g/eq)	174

A temperatura ambiente la resina es un líquido muy viscoso, por ello es calentada previamente a unos 50°C para un mejor manejo de la misma.

2.1.5 ENDURECEDOR

El agente de curado empleado es la metyl-Xylylenediamine. La amina ha sido suministrada por Sigma Aldrich y algunos de sus datos técnicos son resumidos en la tabla siguiente:

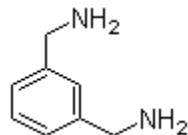


Figura 2.3. Fórmula estructural de la metyl-Xylylenediamina.

Tabla 2.6. Propiedades de la MXDA.

Fórmula	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$
Peso Molecular ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	136,19 g/mol
Densidad relativa($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1,032 g/cm ³ a 25 °C
Pureza	99%
Peso equivalente	34,05

La MXDA es una diamina alifática que consta de un anillo benceno y dos grupos aminos. Es de gran utilidad como endurecedor de resinas epoxi. Tiene propiedades que la hacen diferente al resto de aminas alifáticas y aromáticas. Algunas de las ventajas que ofrece esta amina como agente de curado son:

- Rápido curado a bajas temperaturas
- Barata
- Estado de agregación líquido a temperatura ambiente
- Elevada Tg

2.1.6 AGENTE DESMOLDEO

La sustancia utilizada para facilitar la extracción de las probetas del molde es el Frekote® 44-NC™ suministrado por Henkel. Cuando se aplica al molde, estos recubrimientos forman superficies micro-delgadas térmicamente estables a altas temperaturas (alrededor de 400°C) sin contaminantes.

2.1.7 VIDRIO

Los sustratos empleados para las mediciones de los ángulos de contacto son vidrios de microscopia de dimensiones 25,4x76,2 mm y un espesor entre 0,8 y 1 mm.

2.2. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPOSITES.

2.2.1 Tratamientos superficiales de las nanopartículas de sílice mediante organosilanos.

Se prepara en todos los casos, una disolución al 5% de sílice en DMAC con la cantidad de sílice correspondiente a la cantidad de material que se quiere preparar sabiendo que el contenido final de sílice es siempre el 2% en peso en el material total.

Por cada tratamiento superficial se añade una cantidad de organosilano de forma que se consiga ocupar el máximo de grupos hidroxilos presentes en la superficie de la sílice. Para estimar esta cantidad, se supone que una molécula de silano ocupa un área equivalente a 0,5 nm² y sabiendo que el área específica de esta sílice es de 190m².g⁻¹ se puede hallar el número de mol de cada organosilano que hay que añadir por gramo de sílice según la fórmula siguiente:

$$m(\text{silano}) / g\text{NPs} = \frac{190}{(0,5 \cdot 10^{-9})^2 \cdot N_A} \cdot M(\text{silano})$$

Las cantidades obtenidas son resumidas en la tabla siguiente:

Tabla 2.7. Relación de masa de silano por gramo de NP.

Silano	$m(\text{Silano})g / g(\text{NPs})$
GPDMES	0,2756
APDMES	0,2300
ODMCS	0,2608

Una vez añadida la cantidad de silano correspondiente a la cantidad de sílice se deja la disolución bajo agitación durante una hora antes de proceder a su incorporación en la matriz epoxi.

En el caso de los tratamientos superficiales con jeffaminas se trata previamente la sílice por GPDMES como en el caso anterior y transcurrido la hora de agitado se añade la jeffamina de tal forma que:

$$\frac{mol_Jeff}{mol_GPDMES} = 0,030$$

Se deja entonces la disolución agitando una hora antes de ser añadida a la resina epoxi.

2.2.2 Incorporación en resina epoxi y curado.

En primer lugar se añade en un matraz la masa de DGEBA correspondiente a la cantidad de sílice que se haya tratado superficialmente de tal forma que se obtenga un 2% de sílice en peso en el material final, es decir teniendo en cuenta la relación estequiométrica entre el DGEBA y el agente de curado. Esta relación entre DGEBA y sílice es detallada a continuación:

$$\frac{M(DGEBA)}{M(DGEBA + MXDA)} = \frac{348/2}{(348/2 + 136/2)} = 0,8365$$

$$\frac{2gNPs}{98g(DGEBA + MXDA)} * \frac{1g(DGEBA + MXDA)}{0,8365gDGEBA} = \frac{0,0244gNP}{1gDGEBA}$$

El DGEBA es entonces diluido en DMAC para disminuir su viscosidad a razón de 2 ml de DMAC por gramo de DGEBA. Bajo una agitación mecánica fuerte se añade la disolución de NPs tratadas superficialmente previamente filtrada por un filtro de teflón de 0,450 micras que evitan el paso de aglomerados de nanopartículas de un tamaño superior al deseado y que podrían alterar las propiedades del material. Se agita la mezcla vigorosamente y se introduce en la línea de vacío para eliminar el DMAC presente. El resultado es la resina reforzada por las nanopartículas de sílice lista para aplicar el endurecedor. Para ello se determina la masa equivalente de la mezcla resina más nanopartículas de sílice por equivalente de DGEBA según la relación siguiente:

$$Peq(DGEBA + 2\%NPs \text{ de sílice}) = \frac{348}{(2 \cdot 0,98)} = 177,5 \text{ g/eq}$$

Se añade entonces a la mezcla resina-sílice la cantidad correspondiente de amina de tal forma que se tenga una proporción estequiométrica $r=1$, sabiendo que r es definido por:

$$r = \frac{a}{e} = \frac{(f_{a \min a})(n_{a \min a})}{(f_{epoxi})(n_{epoxi})}$$

donde a , es el número de moles de función amina, e , el de función epoxi y n representa el número de moles de moléculas y f la funcionalidad promedia de las dos especies. Lo que equivale a:

$$\frac{\text{masaresina}}{\text{pesoequivalenteresina}} = \frac{\text{masaamina}}{\text{pesoequivalenteamina}}$$

Esta mezcla es agitada vigorosamente antes de proceder a un curado de una hora y media a 80°C y un post curado a 130°C durante 30min.

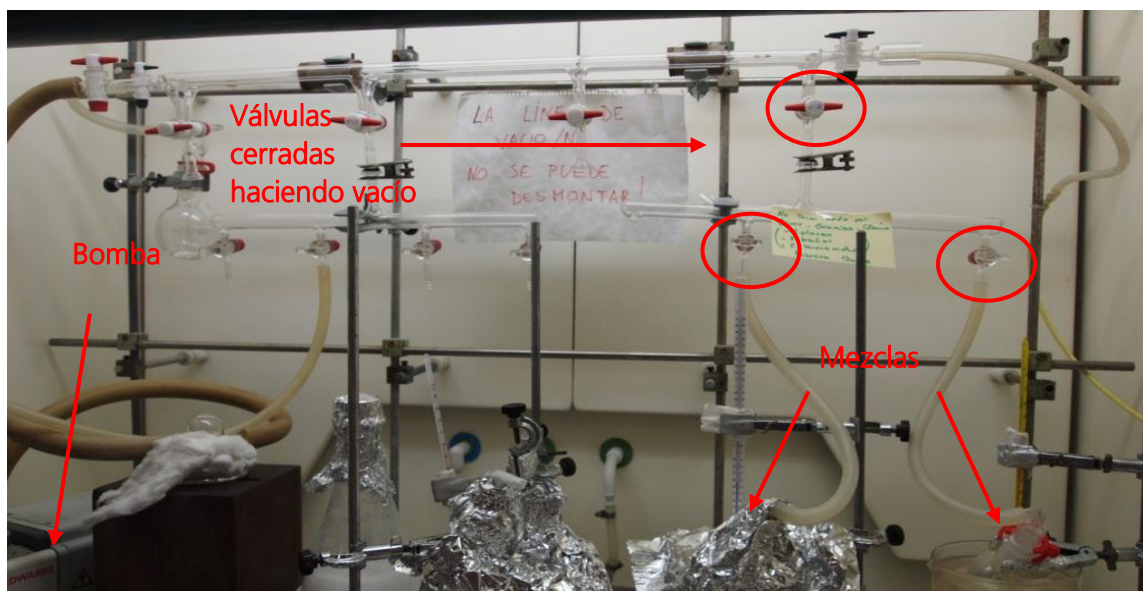


Figura 2.4. Línea de vacío.

2.3. TÉCNICAS Y MÉTODOS

2.3.1 Medidas de ángulos de contacto.

El objetivo del proceso que se detalla a continuación, es caracterizar la superficie de las nanopartículas de sílice sometida a los diferentes tratamientos descritos, simulando esta superficie mediante portas de vidrio.

2.3.1.1 *Preparación de las muestras.*

i. **Preparación de los sustratos.**

Los sustratos que se emplean para realizar las medidas del ángulo de contacto son portas de vidrio que se someten a diferentes tratamientos. Por lo tanto, la primera parte del proceso experimental, y que representa una parte de vital importancia en este ensayo, es la de preparación y tratamiento de éstos. Este tratamiento debe realizarse con gran cuidado y limpieza de modo que el resultado sea lo más homogéneo y limpio posible, ya que cualquier

heterogeneidad y/o contaminación de la muestra podría alterar los datos que se obtienen en el análisis posterior de los ángulos de contacto [Cras, 1999].

En primer lugar los portas de vidrio se marcan en la esquina superior derecha, de tal forma que siempre podamos identificar cual es la superficie del sustrato que estamos tratando. El tratamiento implica el movimiento de estas muestras de unos recipientes a otros y debe ser muy clara la cara del porta que hay que mantener intacta para evitar posibles alteraciones de la superficie como se ha comentado anteriormente.

Una vez marcadas, se aclaran con agua destilada para eliminar posibles impurezas que se encuentren adheridas a la superficie y se comienza con el tratamiento.

ii. Activación de los sustratos

La primera parte del tratamiento consiste en generar grupos hidroxilos en la superficie del vidrio. En primer lugar se deben limpiar, para lo cual se sumergen los portas de vidrio en una disolución preparada previamente de hidróxido sódico durante veinte minutos. A continuación, se procede al aclarado con agua destilada. La segunda parte consiste en la inmersión en ácido sulfúrico durante otros veinte minutos de manera que la superficie sea atacada y se generen los grupos hidroxilos en la superficie. Se utiliza un ácido del laboratorio de pureza 96-98%. Tras los 20 minutos los portas se aclaran con agua destilada intensamente de forma que se elimine cualquier resto de ácido de las muestras.

iii. Tratamiento con organosilanos

Una vez perfectamente aclaradas, comienza la segunda parte del tratamiento. Se preparan lotes de 6 muestras para cada tratamiento, pues se utilizan en el ensayo posterior 6 líquidos para medir los ángulos de contacto. Estos tratamientos se detallan a continuación:

a. Sin tratamiento con organosilanos

El porta de vidrio, tras el aclarado con agua se aclara con metanol y se introduce en la estufa a 80 °C para su secado. Así finaliza su preparación.

b. Tratamiento con APDMES ((3-AMINOPROPIL)DIMETILETOXISILANO)

Tras el aclarado con agua destilada se aclaran con metanol y se dejan secar. Una vez secas se colocan en una placa Petri y se añade una disolución 0,08M de APDMES en tolueno. Se tapa la placa y se deja reaccionar durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se procede al aclarado. Para ello, se sumergen una a una primero en tolueno y después en metanol. Se introducen en la estufa a 80°C durante una hora.

c. Tratamiento con GPDMES ((3-GLICIDOXIPROPIL)DIMETILETOXISILANO)

Tras el aclarado con agua destilada se aclaran con metanol y se dejan secar. Una vez secas se colocan en una placa Petri y se añade una disolución 0,06M de GPDMES en etanol. Se tapa la placa y se deja reaccionar durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se procede al aclarado. Para ello, se sumergen una a una primero en etanol y después en metanol. Se introducen en la estufa a 80°C durante una hora.

d. Tratamiento con GP-D230

Se repite el protocolo seguido para la preparación del tratamiento con GPDMS. Transcurridas 24 horas, los portas de vidrio se aclaran con tolueno y se introducen en la estufa una hora a 80°C. Después, se colocan en la placa Petri y se añade una disolución 0,06M molar de jeffamina 230 en tolueno. Se tapa la placa y se deja reaccionar durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se procede al aclarado. Para ello, se sumergen una a una primero en tolueno y después en metanol. Se introducen en la estufa a 80°C durante una hora.

e. Tratamiento con GP-D400

Se repite el protocolo seguido para la preparación del tratamiento con la jeffamina 230, pero empleando en esta ocasión una disolución 0,06M de jeffamina 400 en tolueno. El proceso es idéntico.

f. Tratamiento con ODMCS

Tras el aclarado con agua destilada se aclaran con metanol y se dejan secar. Una vez secas se colocan en una placa Petri y se añade una disolución 0,06 M de ODMCS en tolueno. Se tapa la placa y se deja reaccionar durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo se procede al aclarado. Para ello, se sumergen una a una primero en tolueno y después en metanol. Se introducen en la estufa a 80°C durante una hora.

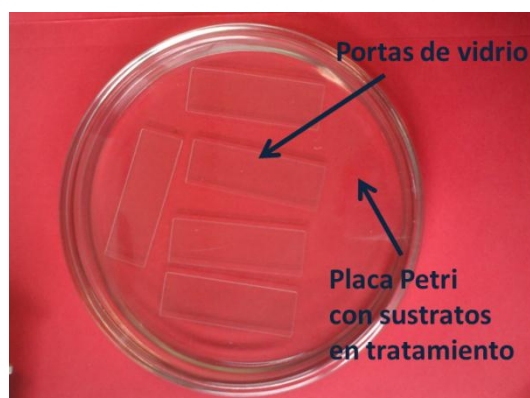


Figura 2.5. Tratamiento superficial de los sustratos.

Una vez están todos los sustratos preparados, con sus correspondientes tratamientos y la superficie perfectamente limpia se procede a la deposición y medición de los ángulos de contacto para todos los líquidos seleccionados y los tratamientos realizados.

Se distinguieron dos series de mediciones diferentes: una de ellas se realizó directamente después del tratamiento con los organosilanos, tras un secado a temperatura ambiente, y la otra después de introducir éstos en la estufa durante una hora a una temperatura de 80°C tras el tratamiento.

2.3.1.2 Método empleado.

Método de la gota sésil

Este método consiste en depositar gotas de diferentes líquidos de propiedades conocidas sobre el sustrato, tomar fotografías de las mismas y medir el ángulo de contacto entre la gota y la superficie. El protocolo a seguir es el siguiente:

Para cada sustrato, se depositan 10 gotas de un mismo líquido en un porta de vidrio teniendo en cuenta las siguientes consideraciones:

- La deposición de las gotas se hace de forma que no caigan a mucha altura, pues podría alterarse la forma de la misma. Para ello, extraeremos la cantidad justa de líquido de forma que la gota no caiga por su propio peso, si no que se deposite en el sustrato mediante el acercamiento del mismo a la gota, hasta que entren en contacto.
- El tiempo transcurrido desde que se forma la gota hasta que se toma la fotografía es variable según sea el líquido con el que se esté trabajando. En líquidos viscosos como la resina epoxi o el glicerol, antes de tomar la fotografía, se deja esperar un tiempo hasta que la gota se estabilice en el sustrato. De estudios realizados en trabajos anteriores [Schwenzl 2012] se puede observar que el tiempo a partir del cual la variación del ángulo de contacto es despreciable son 5 minutos. Por otro lado, si se trata de líquidos muy volátiles, hay que evitar que pase demasiado tiempo como para que se pierda parte del mismo por evaporación. En el resto de los líquidos, inmediatamente después de depositar la gota, se toma la fotografía.
- La separación entre gotas debe ser lo suficientemente grande para que, sobre todo en el caso de los líquidos más viscosos, no lleguen a juntarse dos gotas.

Las medidas se toman a temperatura ambiente (18°C aproximadamente).

El resultado es el siguiente:

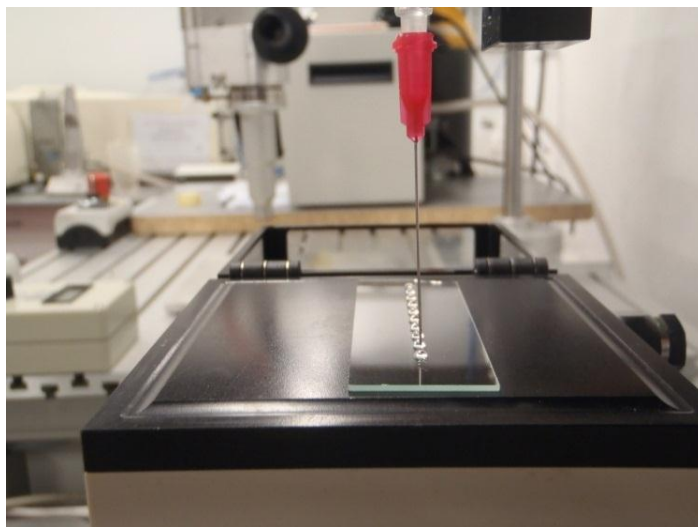


Figura 2.6. Gotas en sustrato

Los líquidos empleados, aparecen caracterizados en la siguiente tabla:

Tabla 2.8. Propiedades principales de los líquidos empleados para caracterizar los sustratos.

	Agua destilada	DMF	Nitrometano	Diidometano	Glycerol	1,2,3- Tribromoprop ano (97%)
Fórmula	H ₂ O	C ₃ H ₇ NO	CH ₃ NO ₂	CH ₂ I ₂	C ₃ H ₈ O ₃	C ₃ H ₅ Br ₃
Densidad [g/cm³]	1	0.94	1.14	3,22	1.259	2.398
Peso molecular [g/mol]	18,01	73.10	61.04	267.84	92.10	280.8
C. Dispersa [mN/m]	19.90	32.42	20.30	47.40	21.20	43.84
C. Polar [mN/m]	52.20	4.88	16.50	2.60	41.50	1.56
Tensión superficial (SFT)	72.10	37.30	36.80	50	62.70	45.40
Proveedor	UC3M	Scharlau	MERCK- Schuchardt	Sigma-Aldrich	Panreac	Sigma-Aldrich
Referencia por los datos de tensión superficiales	Busscher et al.	Fowkes	Janczuk et al.	Busscher et al.	Busscher et al.	Janczuk et al.

El método elegido en este trabajo está basado, como ya hemos comentado anteriormente, en el método de la gota sésil, que consiste en depositar gotas del líquido sobre una superficie sólida, horizontal y lo más lisa posible, y medir posteriormente el ángulo de contacto sobre gotas estáticas. La gota se produce antes de la medida y tiene un volumen constante durante la misma.

De este modo se establece un equilibrio estable y se realiza una medida del ángulo de contacto de equilibrio.

Análisis de los resultados: OWRK

El método empleado en este trabajo para el cálculo de la energía superficial de cada sustrato es el método OWRK. Este método, desarrollado por Owens, Wendt, Rabel y Kaeble, considera la energía superficial como una suma de una fracción polar y otra dispersa, lo que nos permite la obtención de más información sobre los tratamientos estudiados. El desarrollo de este método [Packham, 2003] da lugar a la ecuación siguiente:

$$\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_{lv}^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_{lv}^p}$$

donde γ_s es energía superficial del sólido, γ_{lv} es la energía superficial del líquido. Al linealizar esta expresión, se obtiene:

$$\frac{0.5 \cdot \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta)}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \left(\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}\right)^{1/2} + \sqrt{\gamma_s^d}$$

donde se pueden identificar los términos correspondientes a la ecuación de una recta $y = mx + n$, de tal forma que:

$\frac{0.5 \cdot \gamma_{lv} \cdot (1 + \cos \theta)}{\sqrt{\gamma_{lv}^d}}$ es el término independiente, y

$\left(\frac{\gamma_{lv}^p}{\gamma_{lv}^d}\right)^{1/2}$ es el término variable, x

$\sqrt{\gamma_s^p}$ es la pendiente de la recta, m

$\sqrt{\gamma_s^d}$ es la intersección de la recta con el eje vertical, n

Así, pueden obtenerse las componentes polar y dispersa de la energía superficial del sólido mediante el cálculo de la pendiente y la intersección en ordenadas de la recta obtenida por regresión lineal donde cada punto representa el valor obtenido por un líquido.

Gráficamente:

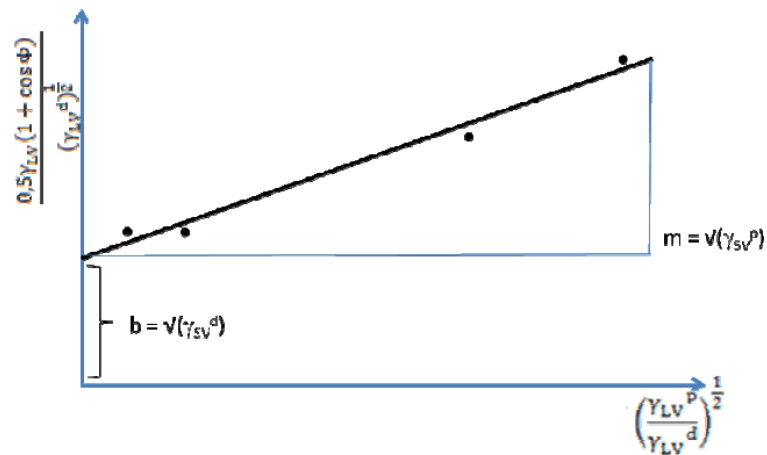


Figura 2.7. Recta para calcular la energía superficial de un sustrato [Schwenzl, 2012].

Equipo y software

El equipo empleado es el OCA 15, suministrado por KRÜSS GmbH. El equipo dispone de los siguientes elementos:

- una cámara de 752 x 582 píxeles cuadrados que toma videos con 25 fotos por segundo
- una fuente de luz que permite crear el contraste necesario para que la cámara pueda captar la imagen de la gota correctamente
- soporte para jeringuillas y un mecanismo, que permite presionar estas jeringuillas de forma manual, o de forma automática mediante el software que se utilice, definiendo con ello la cantidad exacta de líquido que se quiere depositar con una precisión micrométrica
- base para colocar el sustrato sobre el que se depositan los líquidos
- conexión con el pc
- manillas que permiten mover las distintas partes del equipo para la toma de los datos tanto en la base (paralela y perpendicularmente a la cámara) como en el soporte para las jeringuillas (de arriba abajo, y de izquierda a derecha)

Se emplean jeringuillas de silicona desechables y agujas de acero cuyo diámetro depende de la viscosidad de los líquidos, mayor o menor, para viscosidades mayores o menores, respectivamente.

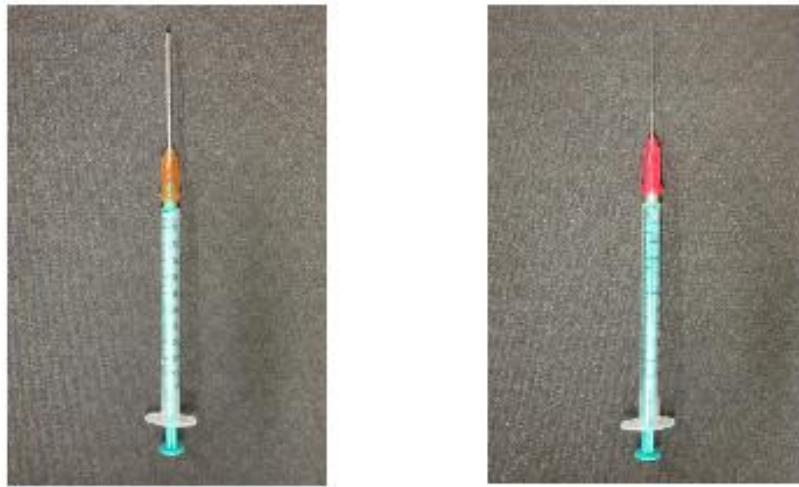


Figura 2.8. Jeringuilla de aguja gruesa (izquierda) y fina (derecha).

A continuación, se presentan las diferentes partes del equipo empleado.

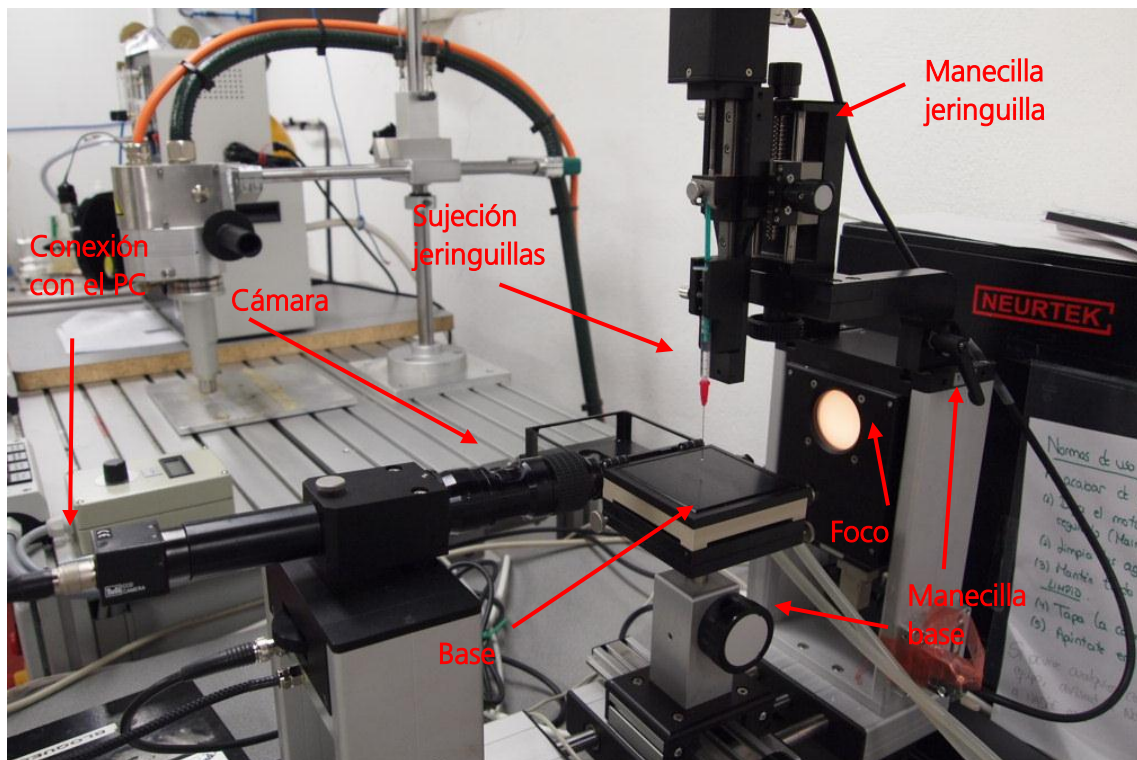


Figura 2.9. Equipo OCA 15 y elementos principales.

La base es donde se coloca el sustrato para depositar sobre él las gotas de cada líquido. Las manecillas de la jeringuilla permiten mover ésta de izquierda a derecha y de arriba abajo, y las manecillas de la base hacen lo mismo. El foco permite iluminar las gotas depositadas en el

sustrato para que sean recogidas por la cámara, y de ahí enviadas al ordenador donde son empleadas en el cálculo de la energía superficial.

El software para el tratamiento de las imágenes y su análisis es el SCA 20.

Con ayuda de este software se calcula la media aritmética de los ángulos de contacto medidos para las diferentes gotas de cada líquido. A partir de este dato para cada uno de los líquidos empleados, calcula la energía superficial, así como las componentes polar y dispersa, del sustrato.

En la siguiente imagen se puede observar cómo se realiza el cálculo de los ángulos de contacto izquierdo y derecho para un líquido dado.

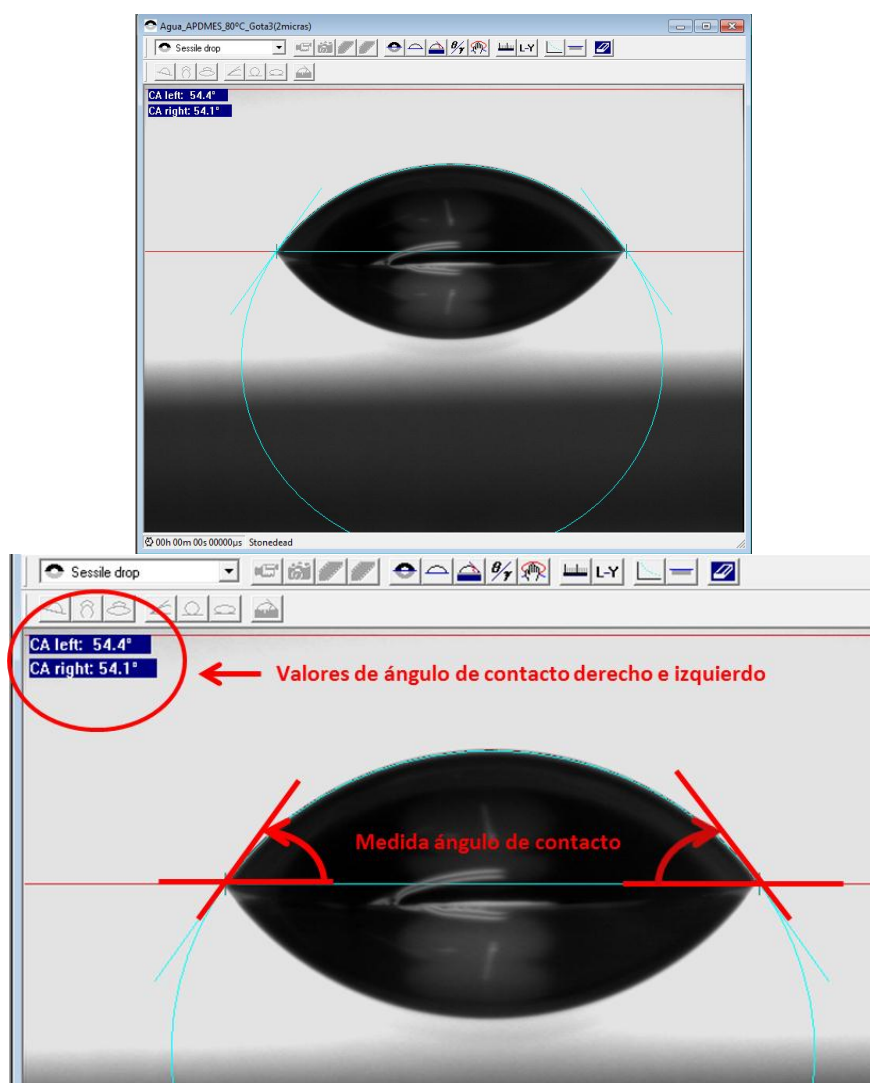


Figura 2.10. Software SCA 20: cálculo ángulo de contacto.

2.3.2 DMTA

El objetivo de este ensayo es caracterizar el nanocomposite mediante la obtención de la temperatura de transición vítrea y el módulo de elasticidad del mismo para los distintos tratamientos, y así poder conocer qué efecto tienen en la mejora de las propiedades termo-mecánicas.

2.3.2.1 Introducción al análisis térmico dinámico mecánico

El método empleado es el DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis). A continuación se detallan los fundamentos teóricos sobre los que trabaja.

El análisis termodinámico es una técnica empleada en el estudio de las propiedades viscoelásticas de un material, basada en la aplicación de energía mecánica mediante perturbaciones sinusoidales en la zona elástico-lineal de los ensayos esfuerzo-deformación con el fin de determinar sus propiedades dinámicas.

Las perturbaciones sinusoidales pueden caracterizarse mediante dos parámetros, que son amplitud y frecuencia, representados gráficamente en la figura 2.11.

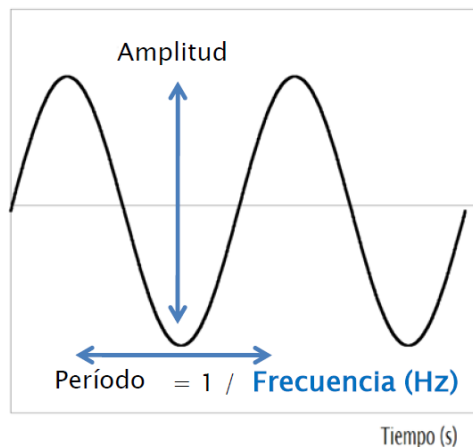


Figura 2.11. Parámetros perturbación sinusoidal.

Toda tensión lleva asociada una deformación, y la relación entre ambas es conocida como el módulo de elasticidad E:

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{F/S}{\frac{L-L_0}{L_0}} = \frac{F}{S}$$

En los polímeros, fuerza y desplazamiento no son simultáneos, por ello, la deformación que sufre el polímero al serle aplicada una fuerza, estará desfasada de un ángulo δ .

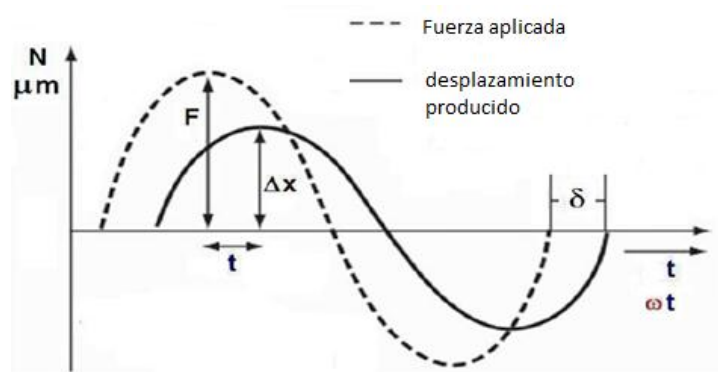


Figura 2.12. Relación fuerza-desplazamiento en un polímero.

Como consecuencia, el módulo de elasticidad, tiene dos componentes, una parte real (E') y una parte imaginaria (E'') y recibe el nombre de módulo complejo (E^*) [Benavente, 2011].

$$E^* = E' \cdot \cos\delta + i \cdot E' \cdot \sin\delta = E' + iE''$$

El módulo de almacenamiento o módulo elástico (E') indica la capacidad del material para restablecer la energía suministrada mecánicamente al sistema.

El módulo de pérdidas o módulo viscoso (E'') indica la capacidad del material para la disipación de la energía suministrada mecánicamente al sistema.

El factor de pérdidas o tangente del desfase ($\tan \delta$) indica la capacidad de amortiguamiento del material y su balance viscoelástico. Se puede calcular como:

$$\tan\delta = \frac{E''}{E'}$$

2.3.2.2 Preparación de las muestras.

Para la preparación de las probetas se emplea el molde de la figura 2.13.

El protocolo a seguir será el siguiente. En primer lugar se limpia el molde empleado para la obtención de las probetas. A continuación se aplican entre 4 y 6 capas de Frekote, con el fin de facilitar la tarea de extracción, permitiendo que el disolvente se evapore entre la aplicación de cada capa y la siguiente. Luego se introduce el molde sin montar en el horno durante aproximadamente 15 minutos a 150°C. En paralelo se comienza a elaborar la mezcla y se desgasifica a 50 °C. La temperatura de desgasificación es un punto de especial importancia. Por un lado, se desea una viscosidad baja para una mejor desgasificación de la muestra, lo que implica aumentar la temperatura, sin embargo, si trabajamos a una temperatura excesivamente alta, tiene lugar el curado de la resina, volviéndose cada vez más densa, y alterando el proceso deseado. Por ello, será necesario encontrar un compromiso entre estos dos factores. Por todo esto, se realizará una desgasificación a temperatura entorno a 35°C y

durante un tiempo aproximado de 15 minutos. De forma paralela, se saca el molde del horno y tras un tiempo para que enfríe se monta y se rellena con la mezcla desgasificada. Una vez el molde se haya rellenado con la mezcla, se desgasifica de nuevo durante 30 minutos para eliminar restos de aire que hayan quedado y se hayan formado en el llenado del molde. A continuación se procede al curado de la mezcla a 80°C durante 90 minutos, seguido de un postcurado a 130°C durante 30 minutos. Se deja enfriar el molde a temperatura ambiente y se extraen las probetas.



Montaje

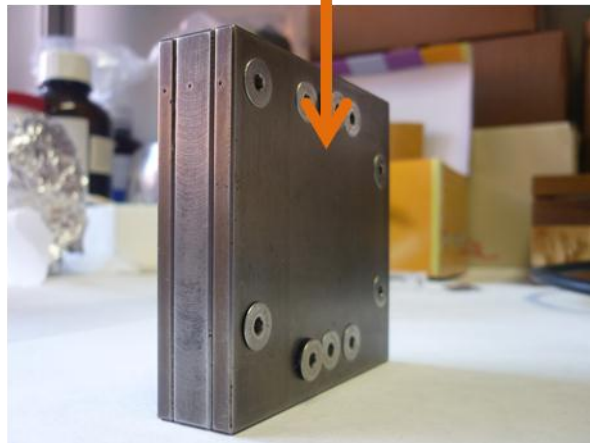


Figura 2.13. Montaje molde.

Una vez obtenidas unas probetas homogéneas sin burbujas ni defectos superficiales se cortan de modo que se ajusten a las dimensiones definidas en el DMTA. Por último, se lijan las probetas para conseguir un espesor y una superficie homogéneos para cada muestra.

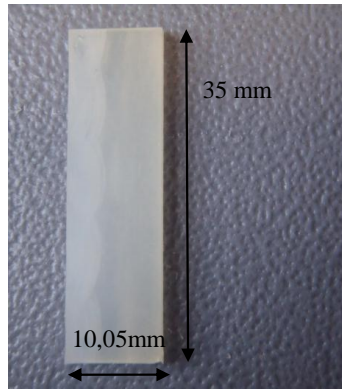


Figura 2.14. Aspecto final de una probeta para ensayar.

2.3.2.3 Método empleado.

Equipo

El equipo empleado es el Q800 de TA Instruments.

Sus partes más importantes vienen indicadas en la siguiente figura.

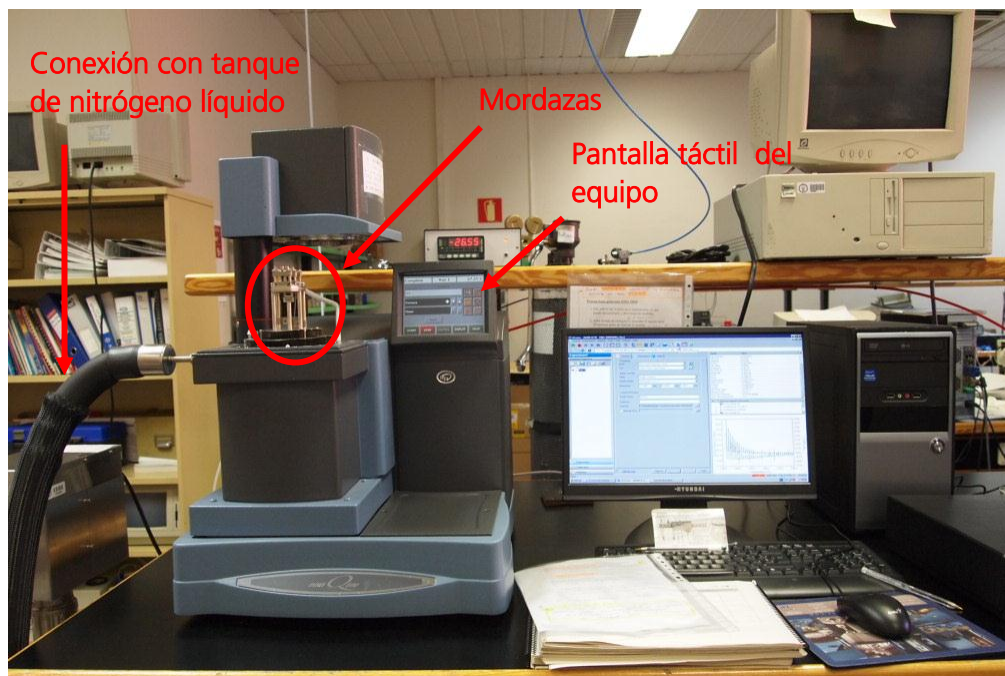


Figura 2.15. Q800 de TA Instruments con elementos principales.

Los equipos de análisis mecanodinámico tienen varios tipos de mordazas intercambiables para medir diferente módulos dependiendo del estado físico del material o de la forma geométrica de la muestra disponible.

En este trabajo se emplea el *Dual/Single Cantilever*. El movimiento sinusoidal se aplica en el centro de la muestra que está fija por sus extremos, en el caso del *dual cantilever*, o solo por uno de ellos, en el caso del *single cantilever*. Este último es el que se emplea en este trabajo; a continuación se muestran dos imágenes de las mordazas y de la muestra colocada de la forma adecuada para realizarse el ensayo.

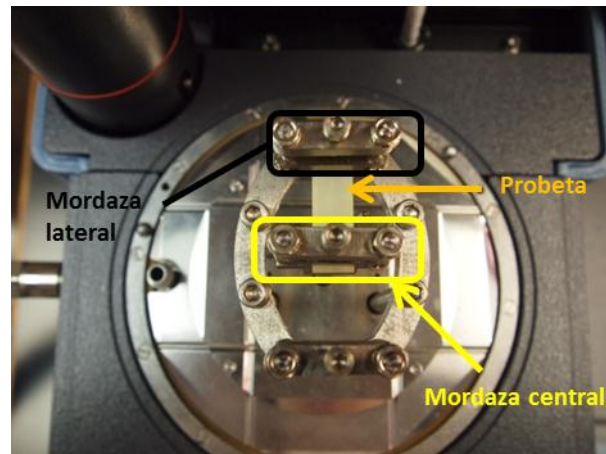


Figura 2.16. Vista superior de las mordazas y la probeta.

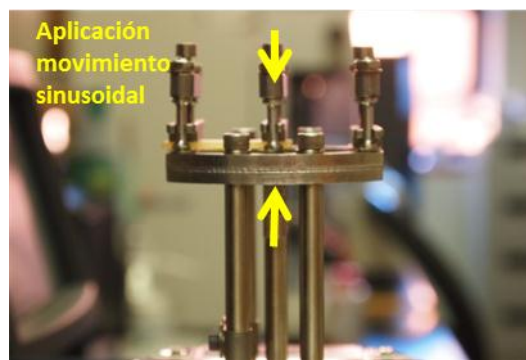


Figura 2.17. Vista lateral de las mordazas.

El equipo cuenta con un tanque de nitrógeno líquido que permite alcanzar las bajas temperaturas que en ocasiones son requeridas en el ensayo.

Ensayo

Los ensayos que se pueden realizar mediante esta técnica, presentan gran cantidad de posibilidades y variaciones. En este trabajo se sigue siempre el mismo protocolo con el single cantilever:

-Un barrido de temperatura desde -110°C hasta 180°C con una velocidad de calentamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

-Aplicación de una deformación controlada de $0,15\mu\text{m}$.

-Modelo multifrecuencia, siendo las frecuencias aplicadas 0,5-1-2-5-10-20 Hz.

El desarrollo de este método experimental ha sido elaborado después de numerosos ensayos donde se cambiaron los diferentes parámetros para optimizar la adquisición de datos y tener una buena resolución en los resultados.

Como resultado de cada ensayo, se obtiene una gráfica que representa la $\tan \delta$ frente a la temperatura, y el módulo de almacenamiento frente a la temperatura para las diferentes frecuencias que se hayan definido previamente. Estas gráficas nos permiten la obtención de una serie de parámetros que nos permitirán caracterizar el material, y que veremos en el siguiente capítulo de resultados.

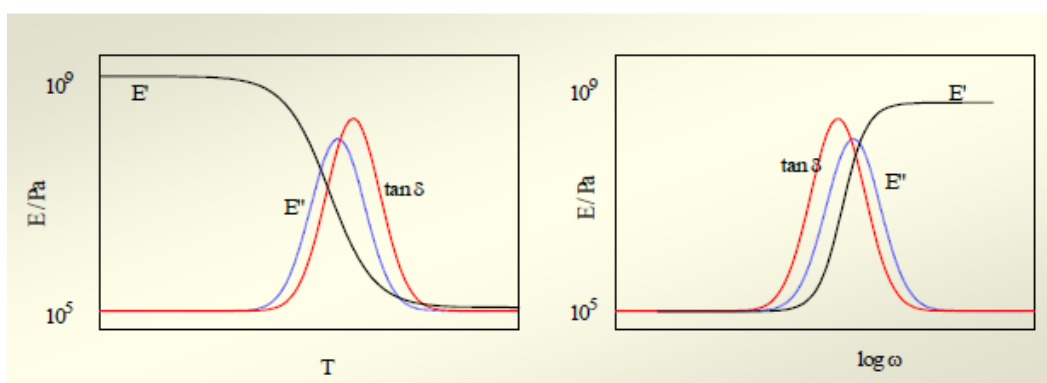


Figura 2.18. Termogramas.

2.3.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

2.3.3.1 *Introducción a la calorimetría diferencial de barrido.*

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, Differential Scanning Calorimetry) permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo determinación de calores específicos, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta unos 600°C y permite realizar diferentes tipos de ensayo: dinámico e isoterma. Por esta razón esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que sufren transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas. La familia de materiales que precisamente presenta todas sus transiciones térmicas en ese intervalo es la de los polímeros; por ello el DSC se emplea fundamentalmente para la caracterización de estos materiales.

En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g , temperatura de fusión T_m , se pueden hacer estudios de compatibilidad de polímeros, reacciones de polimerización y procesos de curado.

A continuación se muestra la forma general de un termograma para un polímero semicristalino típico, que ha sido enfriado rápidamente hasta una temperatura inferior a su T_g , obteniéndose después el termograma a una cierta velocidad de calentamiento.

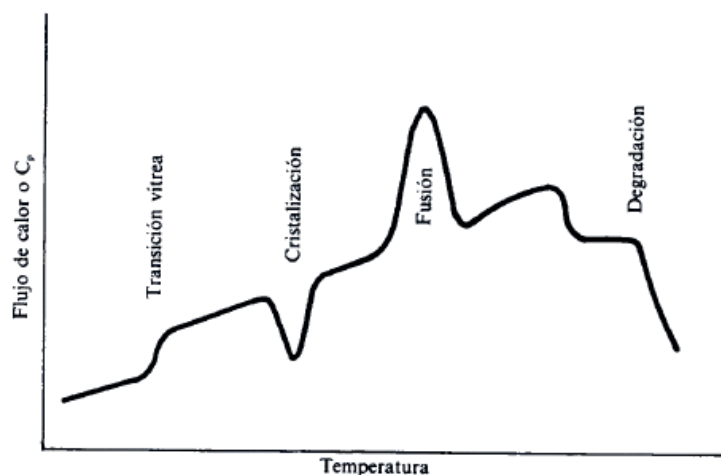


Figura 2.19. Termograma típico de un polímero semicristalino.

Existen dos tipos de métodos para obtener datos en DSC:

- DSC de *potencia compensada*: la muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente.
- DSC de flujo de calor: se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente.

En la figura mostrada a continuación se puede observar un sencillo esquema que representa las partes de las que se compone el DSC, y mediante las cuales se obtienen las medidas de temperatura de las muestras. Consta de un par de resistencias situadas bajo cada una de las muestras (R: referencia y M: muestra) y sensores de temperatura que van registrando las variaciones de ésta.

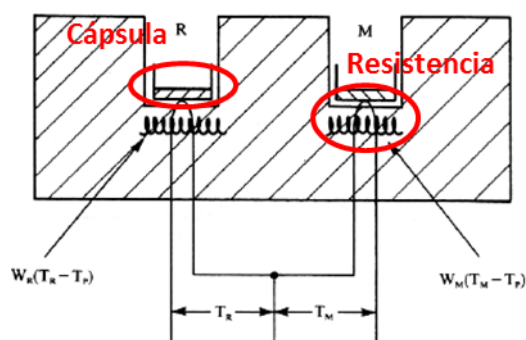


Figura 2.20. Esquema interior DSC [Albella, 1993]

2.3.3.2 Preparación de las muestras.

Existen diferentes tipos de cápsulas para realizar las experiencias con DSC, por lo que se debe elegir la más adecuada atendiendo al tipo de análisis o sustancia que se vaya a realizar. Las cápsulas de DSC más comunes son de materiales como: oro, vidrio, cobre, aluminio, platino, zafiro. Estas cápsulas deben soportar las condiciones de presión y temperatura a las que va a ser expuesto. El aluminio por ejemplo sólo puede utilizarse a temperaturas inferiores a 600°C ya que funde.

Para el presente experimento, se utilizan cápsulas de aluminio de 50µl, pues la temperatura del ensayo no supera los 600°C y son de las más baratas. Además, cumplen las condiciones de ser inertes con el material que se ensaya. Normalmente estas cápsulas se sellan con una tapa de aluminio para impedir que, por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, ésta se proyecte fuera de la cápsula contaminando el pocillo.

Para preparar la muestra a ensayar, se tara previamente la capsula. A continuación, se pone una cantidad de muestra en la cápsula entre 10 y 15 mg y se anota el peso neto de la muestra.

Las muestras analizadas por DSC provienen de las muestras preparadas para los ensayos de DMTA. El protocolo de obtención de las probetas se detalla a continuación.

Se toman fragmentos de las probetas fabricadas para los ensayos en el DMTA. Se enfrían las probetas mediante nitrógeno líquido. Una vez se han enfriado, se extraen y se aplica inmediatamente un golpe seco, de manera que se dividan en pequeños fragmentos.

Este proceso se repite hasta obtener la cantidad y forma deseada de cada ejemplar. La cantidad y forma de la muestra influyen bastante en la calidad y precisión de la medida. Debido a la baja conductividad térmica de la muestra, cuanto mayor sea la superficie de contacto entre la misma y el foco calefactor, más rápidamente se difundirá el calor a toda la masa de la muestra. Por eso, los fragmentos de probetas deben elegirse con mucha cautela, en función de su forma y volumen, de manera que el contacto con la capsula de aluminio sea óptimo.

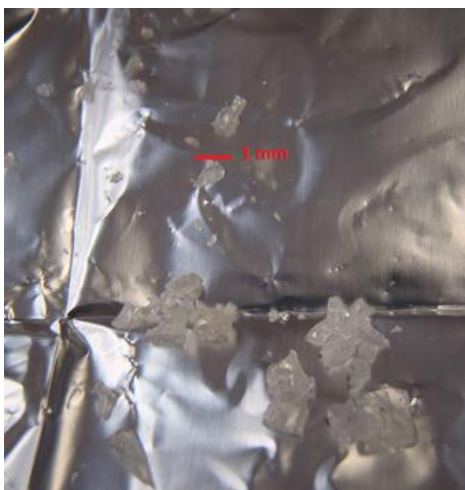


Figura 2.21. Probeta fragmentada.

Después se procede al sellado de la cápsula con una tapa de aluminio que también permite mejorar la conductividad térmica de la muestra. Previo al sellado, se realiza una pequeña

perforación en la tapa para facilitar la salida de los posibles gases generados durante el ensayo y se cierra el crisol utilizando la prensa selladora.

Se prepara también un pocillo de referencia que consiste en una cápsula vacía de igual tipo y forma que la que contiene la muestra a analizar y está previamente sellada con una tapa a la cual se ha realizado una perforación.

Una vez preparada la muestra y la capsula de referencia, se colocan en sus pocillos correspondientes tal y como se indica en la figura 2.22 y se lanza el ensayo.

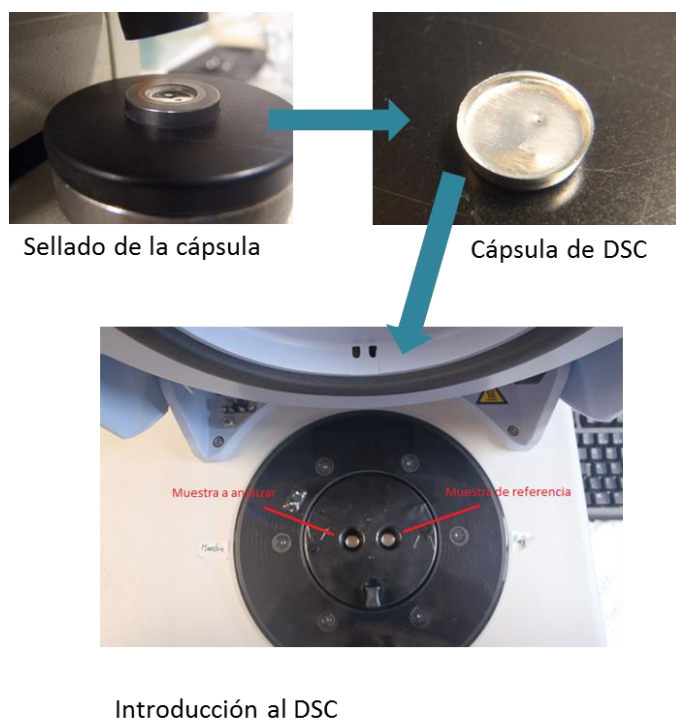


Figura 2.22. Etapas de preparación la muestra por el ensayo por DSC.

2.3.3.3 Método empleado.

Equipo

Se utiliza un DSC Diamond de Perkin Elmer para determinar la temperatura de transición vítrea y la variación de la capacidad calorífica correspondiente. Previamente en los ensayos se comprueba la calidad de la línea base del equipo y su calibración mediante patrones de zinc e indio. El criterio elegido para medir la T_g es el *Half Cp Extrapolated*.

Ensayo

El programa empleado consiste en un primer calentamiento de las muestras de 50 a 180°C a una velocidad de 50°C/min, seguido de un enfriamiento hasta 50°C a una velocidad de 10°C/min, y un segundo calentamiento hasta 180°C a la misma velocidad. El cálculo de T_g y C_p se realiza a partir de este último calentamiento. El primer calentamiento tiene por objeto

eliminar la historia térmica de la muestra, y en el segundo se determina la temperatura de transición vítrea.

Análisis

Como el fenómeno de la transición vítrea es un proceso de no equilibrio y tiene un carácter cinético, la T_g que se obtiene depende de la historia térmica de la muestra, particularmente de la velocidad de enfriamiento, que es la que determina el estado inicial vítreo del polímero, así como la de la posterior velocidad de calentamiento.

En la siguiente figura, se observa cómo a partir de las curvas de enfriamiento/calentamiento de un material, se pueden obtener los parámetros deseados mediante un sencillo cálculo gráfico:

$$T_g = \frac{1}{2} \cdot \Delta C_p$$

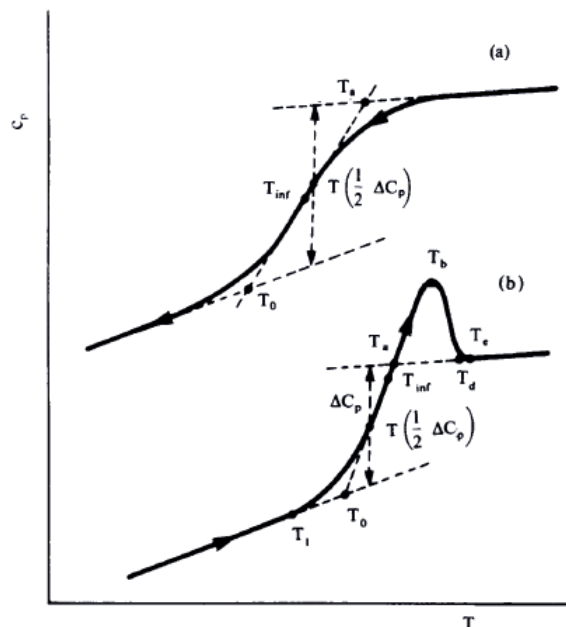


Figura 2.23. Curvas de DSC durante la transición vítrea. A) enfriamiento; b) calentamiento. [Llorente, 1991]

2.3.4 SEM.

2.3.4.1 Introducción a la microscopía electrónica de barrido.

El microscopio electrónico de barrido SEM permite generar imágenes de una superficie, con una resolución alta y una apariencia tridimensional dentro de un intervalo amplio de aumentos. Esto facilita el estudio topográfico de la fractura, de modo que se puedan determinar los mecanismos microscópicos llevados a cabo en el proceso.

Otra función importante del SEM es que permite realizar microanálisis para determinar la presencia cualitativa y/o cuantitativa de elementos en detalles microscópicos.

En el microscopio electrónico de barrido se construyen imágenes y contraste aprovechando la emisión de electrones (electrones secundarios) de una muestra cuando sobre ella incide un haz enfocado de electrones de alta energía.

Una parte del haz de electrones incidente es adsorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios y elásticos. De este balance se genera una corriente eléctrica a tierra que repone (o elimina) ese defecto (o exceso) de electrones que en algunos casos puede usarse para crear la imagen.

Los electrones emitidos por la interacción del haz incidente y la muestra son colectados por los correspondientes detectores para producir una señal eléctrica. Esta señal se utiliza para modular la intensidad de un haz de electrones que incide en la pantalla de un tubo de rayos catódicos TRC, de manera que mediante un barrido sincronizado del haz incidente en la superficie de una muestra y del haz incidente en la pantalla del TRC, se produce en ésta una imagen de la muestra.

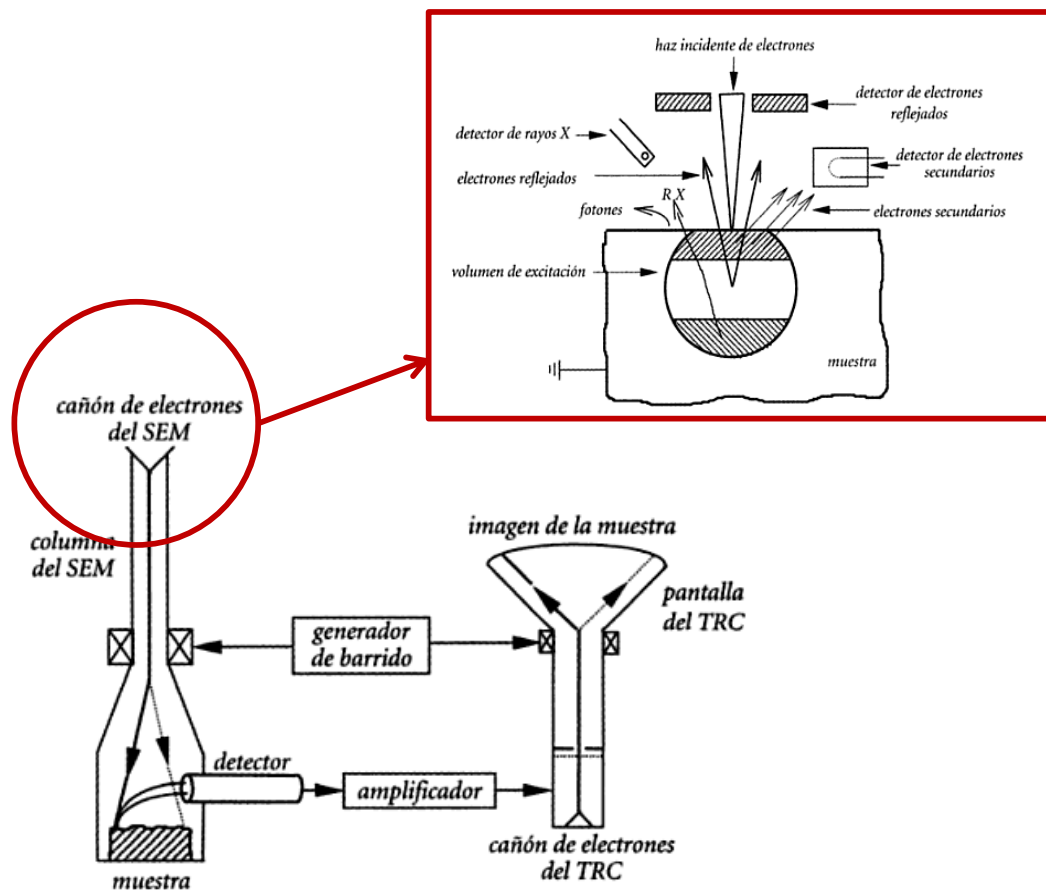


Figura 2.24. Diagrama del principio de la formación de imágenes en el SEM. La imagen de la pantalla del TRC es un mapa de las intensidades relativas de la emisión de electrones en la superficie de la muestra. [Hernández, 2002]

La emisión de electrones será constante hasta que cambie la morfología o el material, entonces apreciaremos un cambio en el número de electrones dispersados recogidos por nuestro detector.

De esto se deduce que en una imagen SEM la información vertical no tiene sentido físico. En el proceso de formación de la imagen perdemos la información sobre las distancias verticales. El contraste de la imagen viene dado por la morfología exterior, pero la información a escala de los tamaños de los objetos se pierde. Así muchas veces objetos prominentes aparecen representados en una imagen como agujeros. Esta característica importante está representada esquemáticamente en la figura siguiente.

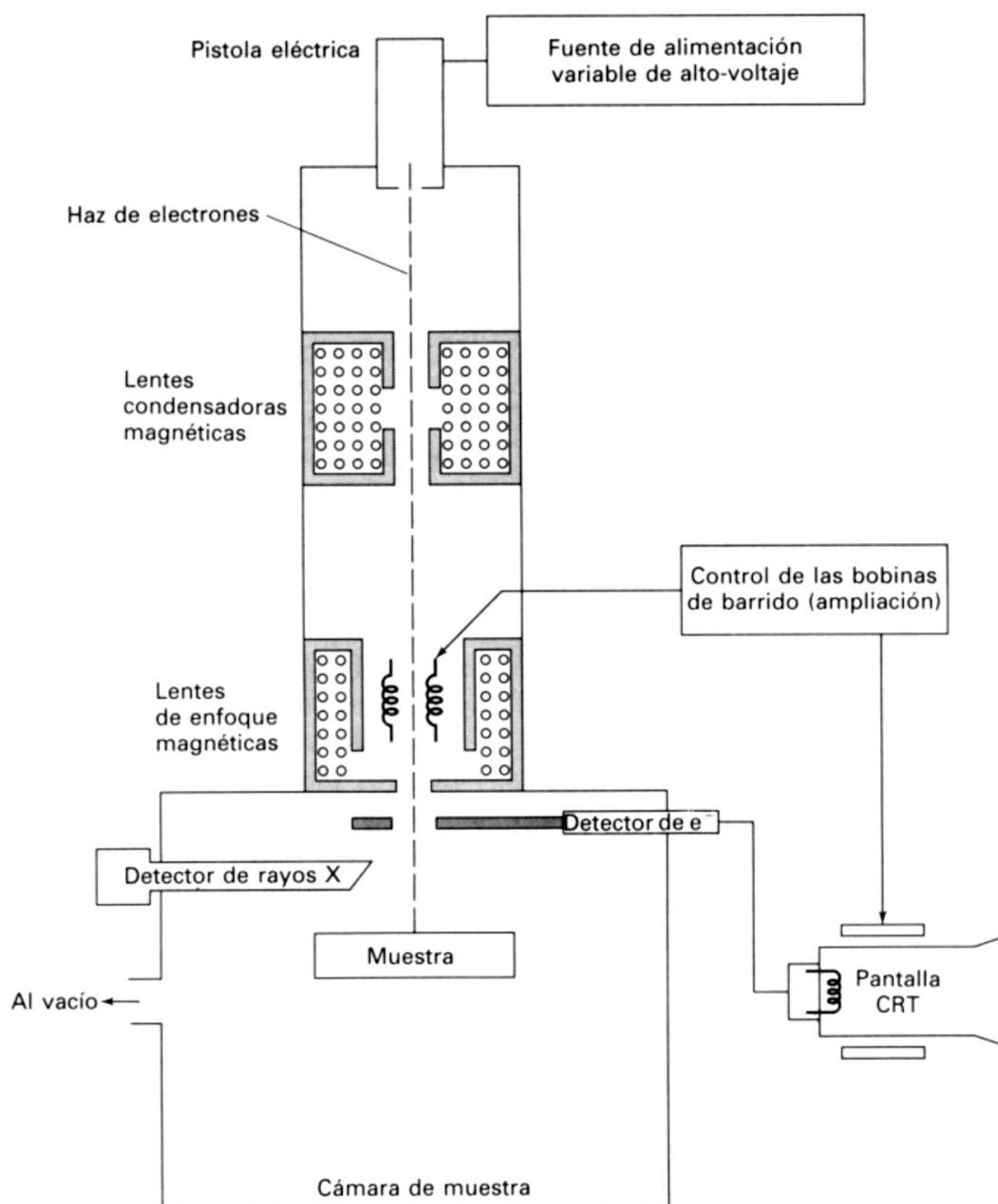


Figura 2.25. Esquema de SEM [Skoog, 2002].

La pistola eléctrica es el cañón de electrones que genera el haz de energía y que tras pasar por un circuito es concentrado de manera que el flujo de electrones que parte hacia la muestra puede ser controlado. A continuación, las lentes condensadoras magnéticas que obligan a los electrones a girar hacia el centro de la lente, mediante las lentes magnéticas posteriores, se puede controlar el ángulo de convergencia de los electrones sobre la muestra controlando la corriente que circula por el bobinado. Antes de alcanzar la muestra, este haz es controlado por unas aperturas finales que permiten controlar aspectos como la resolución de la imagen, el contraste, la profundidad de campo, etc. Es importante que el interior de la columna del microscopio sea constantemente evacuado para mantener un alto nivel de vacío, de modo que el haz de electrones no encuentre en su camino moléculas o partículas atómicas que lo desvíen de su trayectoria. La señal emitida por los electrones y la radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Finalmente, un tubo de rayos catódicos forma la imagen a partir de la señal recogida en el detector anterior.

Las principales ventajas del uso de este microscopio son las siguientes:

- Facilidad en su manejo combinada con una buena resolución.
- Amplia profundidad de campo, que posibilita el estudio de muestras rugosas o microcristales.

Dentro de los inconvenientes cabe destacar:

- Carácter metálico de la muestra. Si la muestra no es capaz de liberarse de los electrones que le llegan derivándolos a tierra, estos se acumulan localmente, creando una carga negativa importante localizada en la superficie. Esta acumulación de carga origina una distorsión en la imagen como consecuencia de la deflexión del haz de electrones al incidir cerca de esas zonas de la muestra. La manera de solucionar este problema es recubriendo la muestra a estudiar con una pequeña capa de oro, que proporciona la conductividad eléctrica necesaria para dirigir los electrones a tierra. La radiación de electrones a energías de decenas de kilovoltios sobre una muestra, puede producir daño en la misma
- Sistema de vacío empleado en el microscopio. Puede ser un problema en muestras que incluyan elementos volátiles o con presión de vapor alta.

2.3.4.2 Preparación de las muestras.

Para poder analizar la morfología de los nanocomposites preparados en el SEM es necesario ajustarse a unas dimensiones que vienen dadas por unos soportes especiales de superficie circular empleados por el equipo, y de diámetro 6 mm aproximadamente.

Las muestras que se emplean en este ensayo proceden de las probetas obtenidas para el DMTA. Se necesitan partes más pequeñas que las resultantes del molde; para su obtención se recurre a la fractura criogénica. Para ello, se sumergen en nitrógeno líquido pequeños trozos de las probetas; transcurrido un tiempo, se sacan y mediante un impacto seco se rompen en una lámina más pequeña que se ajuste a las dimensiones de dichos discos. Una vez cortadas se

adhieren al soporte, empleando para ello una cinta de carbono conductora con doble cara adhesiva de forma que se pueda observar la superficie de fractura.

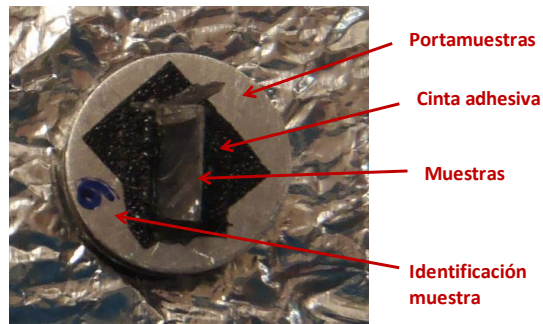


Figura 2.26. Muestra para análisis por SEM.

Dado que la muestra no es conductora, se recubrió de una capa de Au por *sputtering* durante 15''. A continuación se introducen en el microscopio y se procede a la obtención de las imágenes para su posterior análisis.

2.3.4.3 Método empleado.

Equipo

El equipo empleado para el análisis es el Philips XL30. Este modelo permite una captura de la imagen con gran variedad de aumentos, así como varios voltajes pero siempre se empleó 15kV. Se pueden observar algunos de los elementos principales de este equipo en siguiente figura.

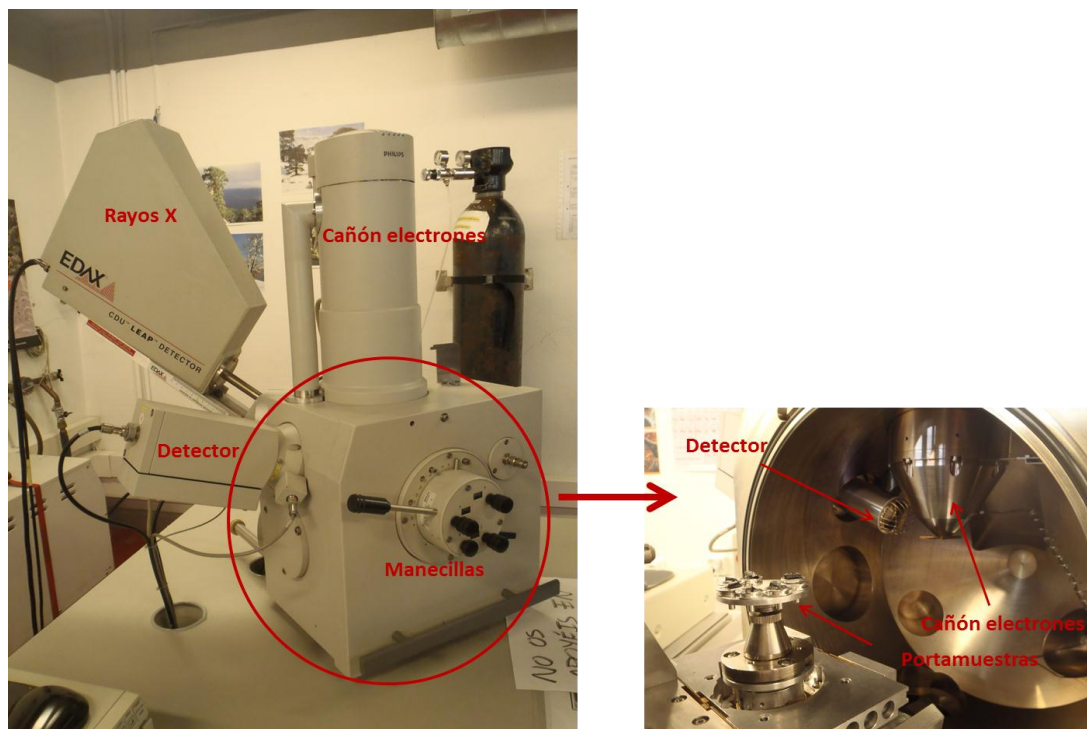


Figura 2.27. Microscopio electrónico Philips XL30. Vista exterior e interior.

Las manecillas permiten el movimiento del porta muestras en el interior del microscopio en las direcciones x, y, z.

Análisis

Se observa entonces la superficie de fractura de los diferentes nanocomposites prestando una atención especial a la detección de posibles agregados o aglomerados, a su tamaño y al perfil de las líneas de fractura que se formaron durante la deformación.

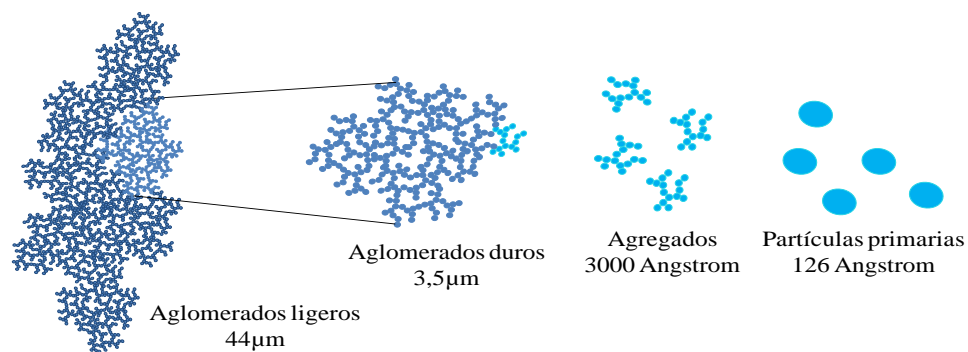


Figura 2.28. Representación esquemática de aglomerados, agregados y partículas primarias.

CAPÍTULO 3: RESULTADOS.

3.1 ÁNGULO DE CONTACTO.

3.1.1 Escala de hidrofobicidad.

La medida de los ángulos formados entre gotas de agua y los diferentes sustratos permite establecer una escala de hidrofobicidad.

También, mediante una comparación entre los tratamientos realizados con estufa (CE) y sin ella (SE), se intentará evaluar el papel del agua adsorbida en la superficie.

Tabla 3.1. Variación ángulo de contacto en tratamientos con y sin estufa, respectivamente notado CE y SE.

θ (°)			
Tratamiento	SE	CE	$\Delta\theta$ (°)
ST	42,4±2,3	34,6±3,7	7,8
OH	43,2±3,1	16,3±2,5	26,9
APDMES	54,7±1,7	45,2±2,7	9,5
GPDMES	20,4±2,1	29,7±1,0	-9,3
GP-D230	73,3±1,6	42,2±1,5	31,1
GP-D400	47,4±3,5	54,2±1,6	-6,8
ODMCS	83,5±1,2	87,21,7±	-3,7

A partir de los resultados de la tabla 3.1, se puede establecer la escala de hidrofobicidad que se ilustra en la figura 3.1 para los diferentes tratamientos superficiales de los portas de vidrio y ver cómo impacta en el proceso de secado. A mayor ángulo θ , más hidrofóbico el tratamiento.

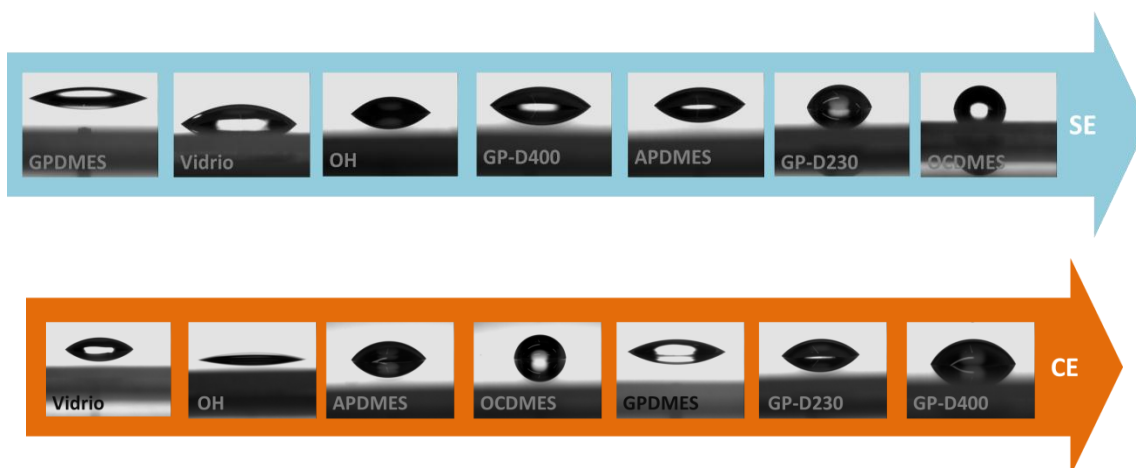


Figura 3.1. Escala de hidrofobicidad

Como se puede observar, el proceso de secado influencia fuertemente esta medida ya que excepto en el caso del tratamiento por ODMCS, que es siempre el más hidrofóbico, todos los demás tratamientos sufren cambios.

La variación en el ángulo de contacto puede explicarse mediante el fenómeno de desorción (descenso de la cantidad adsorbida de una sustancia, [definición UIPAC]) ya que al trabajar con monosilanos, si sometemos el sustrato tratado a un aumento de temperatura, el fenómeno que observamos en su mayoría, es la desorción de moléculas del agua adheridas al sustrato. Si, por el contrario, se emplean trialkoxysilanos además de la desorción del agua, también se observa policondensación, lo cual modificaría el tratamiento y con ello los ángulos de contacto. Para evitar esta variable, y poder simplificar la caracterización de los tratamientos se han empleado monosilanos, donde la policondensación no puede darse, y podemos despreciar su efecto.

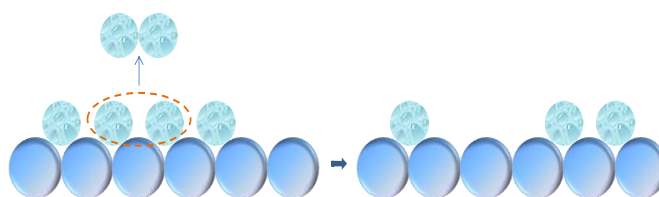


Figura 3.2. Fenómeno de desorción de agua

A continuación, se comentan los fenómenos observados en la tabla 3.1.

En primer lugar, el ODMCS es el que presenta un mayor ángulo de contacto en ambos tratamientos. Al tratarse de una sustancia hidrofóbica, debe presentar un ángulo de contacto elevado, pues las interacciones líquido-líquido serán mayores que las del líquido con el sustrato. Al someter el vidrio a un tratamiento con estufa, vemos que este ángulo se hace aún mayor, lo cual puede deberse a que al retirar el agua adsorbida en la superficie del sólido, la hidrofobicidad de éste aumenta y con ello el valor de este ángulo. Se observa también que la variación del ángulo de contacto al eliminar el agua adsorbida, en este caso, es la más

pequeña. Esto puede deberse a una alta densidad del recubrimiento, debido a que el cloro de la molécula de ODMCS aporta a este compuesto una reactividad mayor que todos los demás, que forman enlaces de hidrógeno. Por esto, la “alfombra” de silano creada en este tratamiento es más densa y así la cantidad de agua que se desorbe es menor, debido a la baja cantidad de OH’s libres para que se adsorba agua. De hecho, el valor del ángulo de contacto del agua con el vidrio tratado por ODMCS es muy elevado conforme a los datos que se puede encontrar en la literatura por clorosilanos de esta familia N. Fauchaux [Fauchaux, 2004] D. Janssen [Janssen, 2006], J. Duchet [Duchet, 2001]

En la siguiente figura se muestra gráficamente, cómo al aumentar la densidad del tratamiento, el espacio libre en el vidrio para que se adhieran moléculas de agua es menor. Así conseguimos reducir la posibilidad de que quede adsorbida agua en el sustrato.

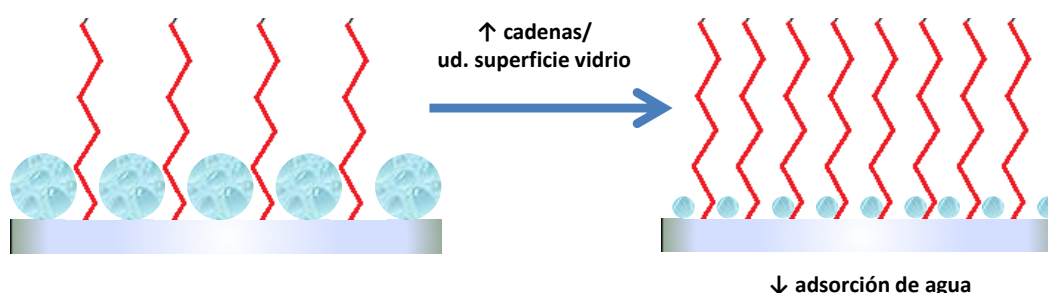


Figura 3.3. Reducción de la adsorción de agua al aumentar el número de cadenas ancladas en el sustrato.

Si comparamos el vidrio sin tratar y el activado, no se aprecia diferencia significativa entre el valor cuando no se emplea la estufa. Ambos tienen carácter hidrofílico, pero con este dato no se aprecia en cuál de los dos es mayor. Al introducirlos en la estufa, vemos en el activado una gran disminución del ángulo de contacto y además éste ángulo es mucho menor que el del vidrio sin tratar, incluso aunque éste pase también por la estufa. Con esto podemos concluir dos cosas: en primer lugar, que el activado tiene un carácter hidrofílico mayor que el vidrio sin activar; y en segundo lugar, que la ganancia de hidrofiliidad debida a la generación de OH parece desaparecer con el tratamiento sin estufa debido a la pérdida de agua.

Para justificar el motivo de que disminuya o aumente el ángulo de contacto cuando realizamos un tratamiento con estufa en sustratos hidrofílicos, frente al tratamiento sin estufa, establecemos dos posibles hipótesis:

- I. Se producirá un aumento del ángulo si las interacciones del líquido con el sustrato son menores que las del líquido con el agua adsorbida en la superficie, de modo que al eliminar este agua, la afinidad entre el líquido y el sustrato, ahora “seco” se ve reducida, incrementándose así el ángulo de contacto.
- II. Al eliminar el agua, se libera espacio en el sustrato y los OH superficiales son más accesibles, por lo que la adhesión es mayor y el ángulo de contacto menor

El ángulo de contacto obtenido en el APDMES es superior al del vidrio activado. La menor electronegatividad del nitrógeno comparado con la del oxígeno hace que los enlaces de

hidrógeno que forman las aminas sean más débiles que los formados por los OH del sustrato activado, y por tanto presenten ángulos de contacto más elevados. Por otro lado, la variación del ángulo de contacto entre los procesos de secado empleado es baja, por lo que la densidad del recubrimiento es buena y la influencia del agua es menor. Además, el ángulo de contacto formado por el agua con el porta tratado por APDMES ofrece un valor muy similar a la medida realizada por N. Faucheux [Faucheux 2004] que trata también un porta de vidrio con APDMES pero con un protocolo de preparación distinto al que se ha empleado. Este valor es ligeramente inferior al que obtiene D. Janssen [Janssen, 2006] con una oblea de silicio tratada por su homólogo trifuncional, el amino propiltrimetoxisilano(APTES).

Si nos fijamos en el tratamiento GPDMS y la baja variación del ángulo de contacto, cabría pensar que la densidad del recubrimiento es alta, sin embargo, presenta una tendencia inversa al caso del APDMES. Esto es, que el ángulo aumenta tras el tratamiento con estufa. Siendo este un tratamiento de carácter hidrofílico, debería disminuir este ángulo, lo cual nos lleva a pensar que quizás el recubrimiento no sea lo suficientemente denso y homogéneo. Efectivamente, en el caso del porta tratado por GPDMS el valor del ángulo de contacto obtenido es muy inferior al de la medida de S. Demirci (45°) [Demirci, 2010] que trata superficialmente una oblea de silicio con GPDMS. De hecho, el valor de S. Demirci es muy parecido al que se obtiene por un porta de vidrio tratado por el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTES) según L.Ding [Ling, 2007]. Sin embargo, J. Douce [Douce, 2004] obtiene un ángulo de contacto del agua de 14,5° con una oblea de silicio donde se ha realizado un film de nanopartículas de sílice tratada por GPTS. Este valor, parecido al nuestro puede ser debido a que en el film de nanopartículas de sílice la cantidad de grupos hidroxilos sea mayor por lo que el agua moja más y por lo tanto el valor del ángulo de contacto disminuye. Por eso, tendremos que comparar los datos obtenidos por el APDMES y el GPDMS con mucha cautela.

Al añadir la jeffamina D230 al GPDMS, vemos que en el caso de un proceso de secado con estufa, el valor del ángulo de contacto con el agua se parece al del APDMES probablemente debido a la introducción del grupo amino. En el caso de las jeffaminas observamos que a mayor longitud de cadena (D-400), aumenta también el ángulo de contacto. Eso puede ser debido a que, al aumentar esta longitud, los grupos hidroxilos libres de la superficie del sustrato se queden menos accesibles al agua aumentando así el ángulo de contacto, probablemente por el mayor tamaño de cadena de la jeffamina de carácter relativamente poco polar. Esta suposición parece ser la más creíble ya que sería arriesgado suponer una diferencia de injerto entre las dos jeffaminas.

La diferencia observada entre el proceso de secado con o sin estufa por la jeffamina D230 es importante y no se consigue explicar exceptuando una posible contaminación. En la caso de la D400 observamos fenómeno parecido al del sustrato tratado por GPMES.

De aquí en adelante, nos centraremos en el estudio de los diferentes tratamientos con estufa ya que los resultados obtenidos en este caso parecen ser más fiables. De esta forma, se eliminara el agua adsorbida en el sustrato que puede interferir en la caracterización por ángulo de contacto.

3.1.2 Afinidad con DGEBA.

En la figura 3.4, se ilustra a título indicativo los ángulos de contactos promedios obtenidos por gotas de DGEBA sobre los diferentes sustratos. Estas medidas poseen un error importante, en comparación con los líquidos empleados debido a su alta viscosidad. Aun así, permite establecer una escala de afinidad entre el DGEBA y los sustratos.

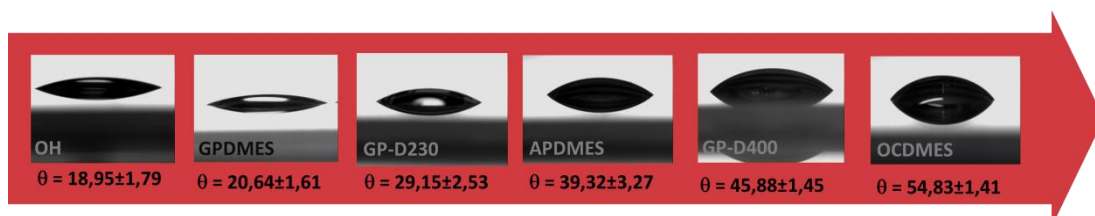


Figura 3.4. Escala de afinidad del DGEBA con los sustratos.

3.1.3 Energía superficial (SE): componentes polar y dispersa.

La energía superficial procedente de estos tratamientos superficiales ha sido evaluada mediante la medida de ángulos de contacto de diferentes líquidos sobre cada uno de estos sustratos. Los cálculos y resultados relativos a estas medidas son detallados en el anexo I. Para el análisis, se optó por el modelo de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) que permite hallar la componente polar y dispersa de la energía superficial.

En la gráfica siguiente se observa que el cálculo de la energía superficial refleja bien el comportamiento observado previamente en el cálculo del ángulo de contacto para el agua en los diferentes tratamientos superficiales, con y sin estufa. Sin embargo, esta representación no será relevante a la hora de caracterizar la interfase DGEBA-sílice; el parámetro en el que nos centraremos será el porcentaje de la componente polar.

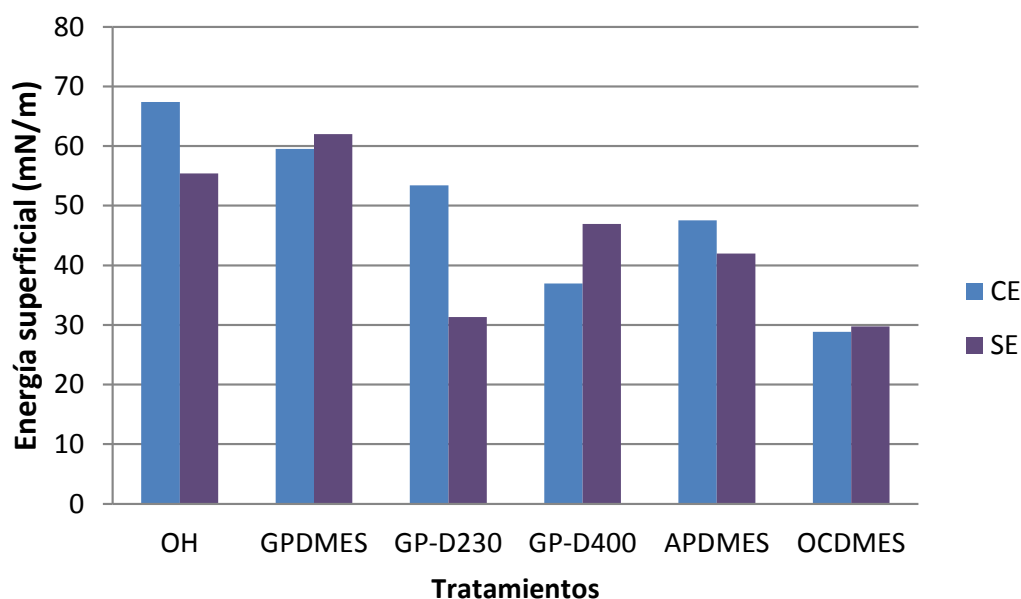


Figura 3.5. Comparación energía superficial en tratamientos con y sin estufa.

Si observamos la figura 3.5 y la figura 3.6, vemos que al tratar la sílice y utilizando la estufa para secar los portas, disminuye la energía superficial y a su vez la componente polar, independientemente del tratamiento que sea.

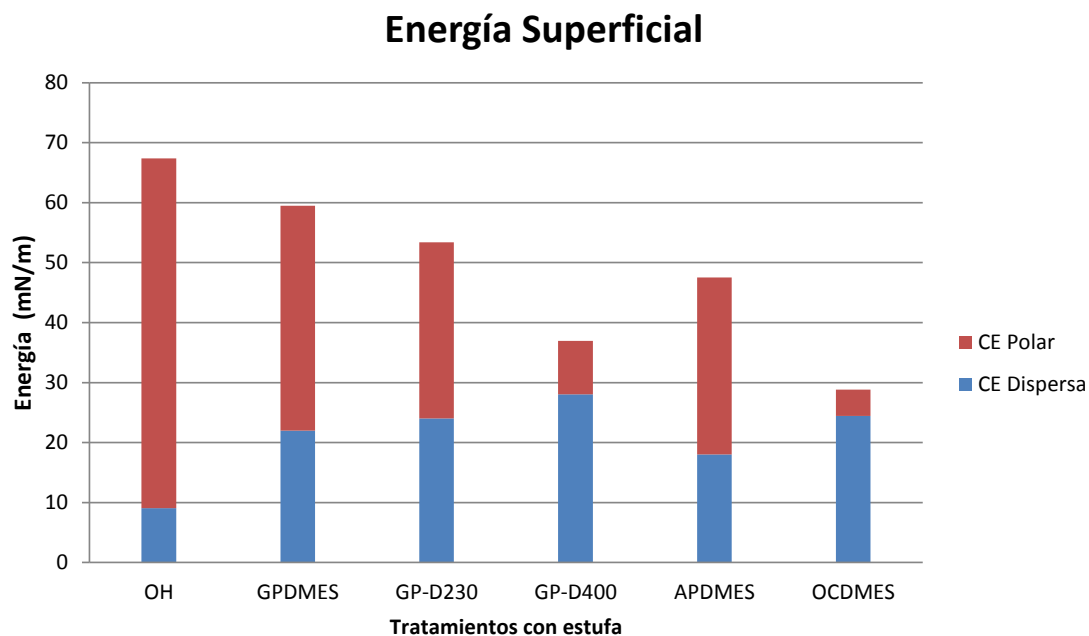



Figura 3.6. Componentes polar y dispersa de la energía superficial.

En la siguiente tabla, observamos que la componente polar de la GPDMES y la APDMES son parecidas; sin embargo, no hay que olvidar que la densidad del recubrimiento en el caso de la GPDMES es menor, algo que sabemos a partir del bajo valor del ángulo de contacto obtenido en comparación con el de la bibliografía consultada, como comentamos anteriormente. La adición de jeffamina contribuye a disminuir la contribución de esta componente polar y el ODMCS ofrece la más baja. A partir de estos datos, podemos crear una escala de interacciones sílice matriz como la que se presenta en dicha tabla.

Tabla 3.2. Energía superficial y componentes polar y dispersa.

	SE (mN/m)	Componentes		Componentes (%)		Escala Polaridad
		Dispersa	Polar	Dispersa (%)	Polar (%)	
OH	67,38	9,06	58,32	13,45	86,55	
GPDMES	59,50	21,97	37,53	36,92	63,07	
APDMES	47,50	18,02	29,49	37,94	62,08	
D230	53,41	24,00	29,41	44,93	55,06	
D400	36,95	28,06	8,89	75,94	24,06	
OCDMES	28,84	24,44	4,40	84,74	15,26	

En el caso del sustrato tratado por APDMES, el valor de la energía superficial es ligeramente más baja que la de D. Janssen [Janssen, 2006] pero obtiene una contribución de la componente polar mucho más alta (68%) que la dispersa (32%) debido tal vez a la formación de multicapa de silanos. Para el GPDMES, J. Douce [Douce, 2004] obtiene un valor de energía superficial en torno a 70mJ/m² pero con una contribución polar del 61% y del 39% por la dispersa, valores razonables con los conseguidos.

En el caso del ODMCS, las contribuciones de las diferentes componentes energéticas son de hecho comparables con las obtenidas por una oblea de silicio tratada por el octadeciltriclorosilano por D. Janssen [Janssen, 2006]]. El tratamiento superficial por ODMCS se caracteriza entonces por una polaridad muy baja aunque su contribución entorno al 15% por lo que su compatibilidad con la matriz epoxi debería ser débil en comparación con los demás silanos usados en este trabajo.

La adición de las jeffaminas sobre el sustrato tratado previamente por GPDMES provoca una disminución de la energía superficial y de la contribución de la componente polar. Estos resultados son probablemente debidos a las posibles conformaciones que puede adoptar la cadena de polieter que en el caso de la jeffamina D400 es más larga haciendo que los grupos hidroxilos libres del sustrato estén menos accesibles.

3.2 MEDIDAS DE LA TRANSICIÓN VÍTREA POR DSC.

Como se ha explicado anteriormente, este tipo de ensayo permite la obtención de gran variedad de parámetros. Este trabajo se centra en la obtención de la variación de la capacidad calorífica a presión constante y de la temperatura de transición vítrea.

Para ello, se emplean las técnicas mencionadas en anteriores apartados. En la figura 3.8 se presentan los diferentes termogramas obtenidos y como ejemplo, se muestra la obtención los diferentes parámetros para el tratamiento con GPDMEs y jeffamina 400 (figura 3.7).

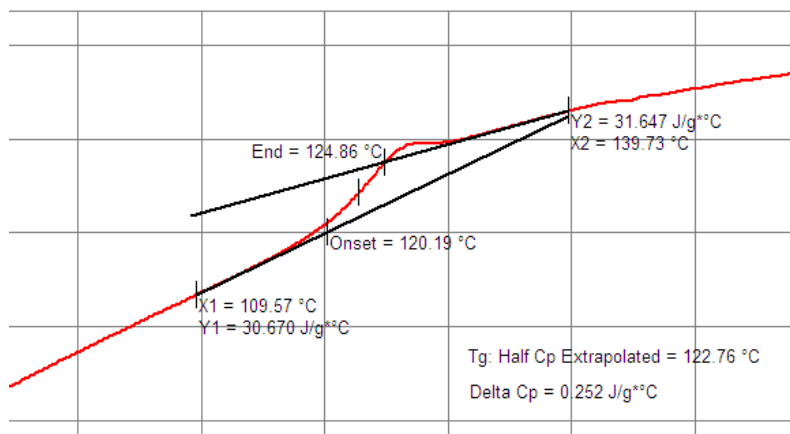


Figura 3.7. Obtención gráfica de Tg y ΔC_p por GP-D400.

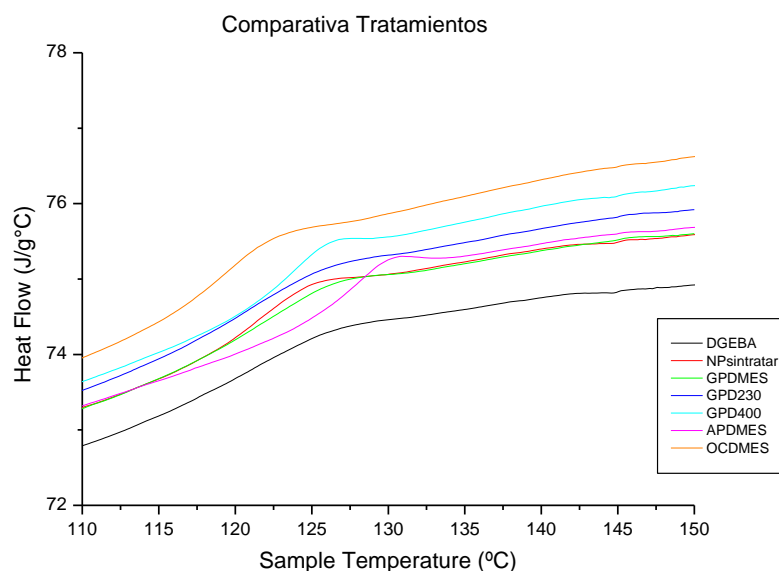


Figura 3.8. Diferentes termogramas obtenidos

A continuación se resumen los datos obtenidos para todos los tratamientos en una tabla.

Tabla 3.3. Resumen Tg y ΔC_p .

<i>Tratamiento</i>	<i>Tg (°C)</i>	<i>$\Delta C_p(J/g^{\circ}C)$</i>
DGEBA	121	0,313
NP Sin tratar	121	0,328
APDMES	127	0,212
GPDMS	121	0,309
GP-D230	121	0,277
GP-D400	122	0,252
OCDMS	119	0,320

En la figura 3.9 podemos apreciar la diferencia del valor obtenido para la temperatura de transición vítrea en cada tratamiento con respecto de la obtenida para la DGEBA. Se observan dos puntos con tendencias claramente diferentes al resto, el correspondiente al APDMES, que alcanza el valor más alto (+6°C), y el del ODCMES, el más bajo (-2.5°C). El resto de Tgs, sin embargo, se encuentran próximas al valor de la DGEBA. Los dos casos extremos, APDMES y ODMCS, coinciden respectivamente con la contribución polar más alta y más baja.

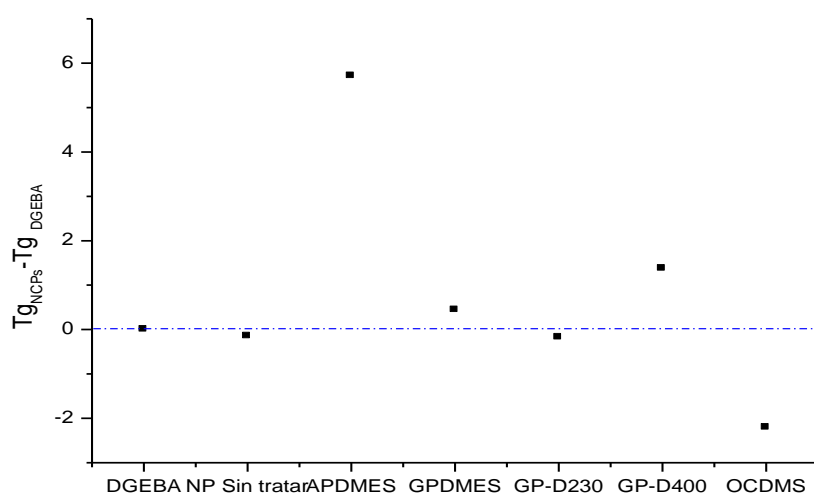


Figura 3.9. Comparativa de la Tg de todas las muestras con respecto a la DGEBA.

En la figura 3.10 se representa por cada tratamiento, la capacidad calorífica de los nanocomposites respecto a la del DGEBA. Esta relación se relaciona con la cantidad de cadenas inmovilizadas alrededor de los nanorefuerzos [Sargsyan, 2007]. Cuanto menor sea este cociente, la cantidad de cadenas atadas a los refuerzos será mayor. Estos resultados coinciden bien con los valores de T_g observados.

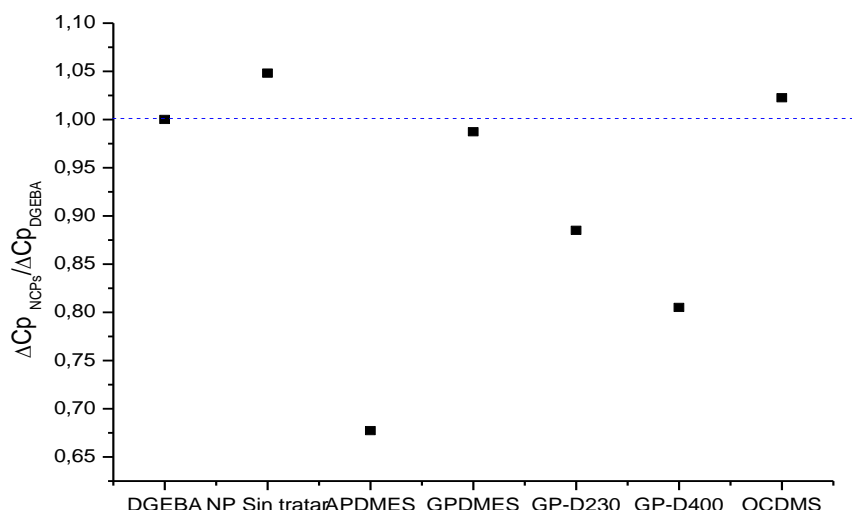


Figura 3.10. Comparativa cociente entre el ΔC_p de todas las muestras y el ΔC_p de la DGEBA.

3.3 ANÁLISIS TÉRMICO Y DINAMO MECÁNICO

2.1.1 Módulo de almacenamiento: E'

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos para el módulo de almacenamiento en los diferentes materiales a frecuencia $f=1\text{Hz}$, a tres temperaturas diferentes: $T=-110^\circ\text{C}$, $T=25^\circ\text{C}$, $T=T_g + 30$.

Tabla 3.4. Módulo de almacenamiento.

$E' \text{ (MPa)}$							
	DGEBA	NPs ST	APDMES	ODCMES	GPDMES	GP-D230	GP-D400
T=-110	5686	5975	6062	5837	5902	6238	6027
T=25	3029	3159	3152	3037	3228	3305	3230
Tg + 30	30	28	31	25	32	33	30

Para establecer una comparación entre los módulos de almacenamiento obtenidos en los diferentes nanocomposites y el del DGEBA se ha representado el cociente entre el módulo de almacenamiento de cada composite y el de la resina, a las tres temperaturas anteriores (figura 3.10).

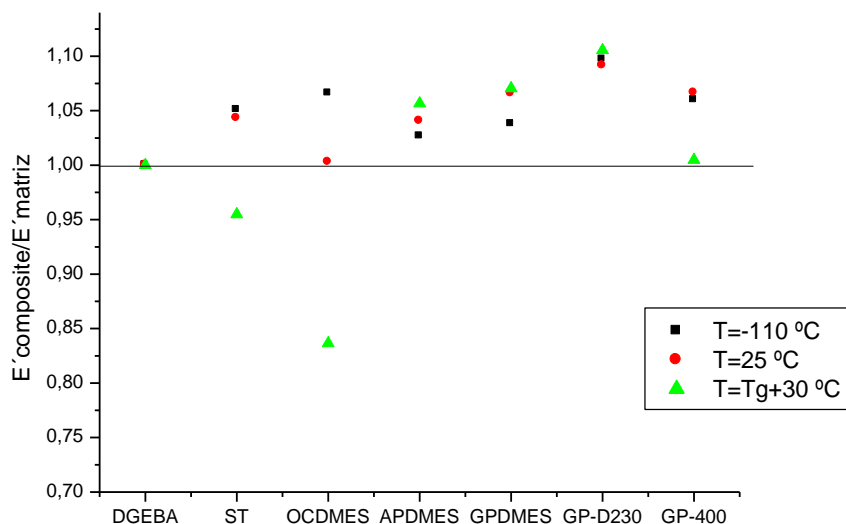


Figura 3.10. Relación de módulos de almacenamiento para varias muestras.

A $T=-110^{\circ}\text{C}$ se observa, que la relación entre los módulos siempre está por encima de 1, es decir, el módulo de almacenamiento de los nanocomposites es siempre superior al de la resina, sin excepción. Esta tendencia se repite a $T=25^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, a la $T=T_g+30^{\circ}\text{C}$, se observan dos puntos por debajo de la referencia, esto implica valores más bajos del módulo para el tratamiento ODMCS y las nanopartículas sin tratar, que para la DGEBA.

Si representamos con mayor detalle la relación anterior, para la temperatura $T=25^{\circ}\text{C}$ (figura 3.11), podemos ver que los mayores valores para el módulo de almacenamiento son alcanzados por las nanopartículas tratadas (salvo ODMCS) y las sin tratar.

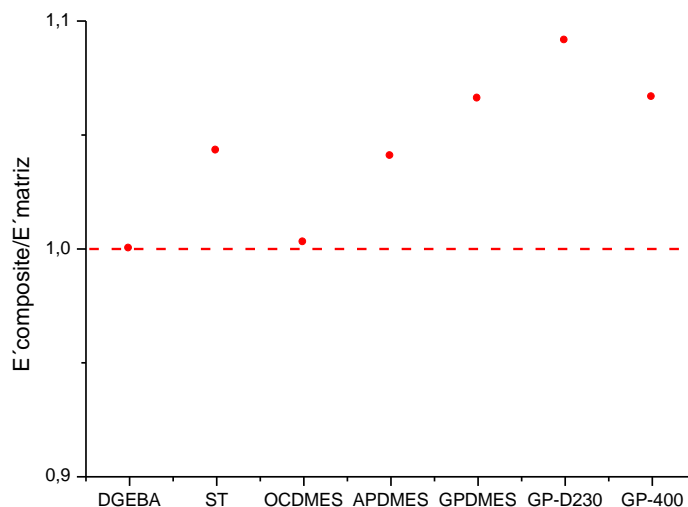


Figura 3.11. Evolución del módulo de almacenamiento según el tratamiento.

Es importante recordar que estas variaciones son únicamente debidas al tratamiento superficial realizado a las nanopartículas de sílice ya que el contenido de sílice siempre es lo mismo. Las diferencias de valores obtenidas por el módulo de almacenamiento en nuestro caso son comparables a las que se obtienen aumentando el contenido de nanorefuerzos en una matriz epoxi: por ejemplo, J.D. Fidelus [Fidelus 2005], consigue un cociente máximo entre el módulo de almacenamiento de nanocomposite de nanotubos y el de la resina de 1,08 por un porcentaje en peso de 0.05; O. Becker [Becker 2002] consigue tener un cociente de 1,1 por un nanocomposite de resina epoxi reforzado de arcilla al 5% en peso y M. Preghnallena [Preghnallena 2005] observa variaciones del mismo orden de magnitud por una resina reforzada con sílice cuyo contenido va del 10 al 30% en peso. En otros términos, los cambios que observamos en el valor del módulo de almacenamiento al tratar la sílice superficialmente (entre 1,04 y 1,09 para los tratamientos *fuertes*) son del mismo orden que los que observan al aumentar el contenido de nanorefuerzos lo que revela la importancia de la calidad de la adhesión superficial en un material composite.

Peso molecular promedio entre nudos

El módulo en estado gomoso es de especial interés. Según Hatsuo Ishida [Ishida, 1996] a partir de su valor se puede calcular el peso molecular promedio entre nudos, M_c , de la red entrecruzada mediante la expresión que se muestra a continuación:

$$M_c = \frac{\rho RT}{E'}$$

Donde E' es el módulo de almacenamiento en la región gomosa a $T=T_g+30^\circ\text{C}$ y R es la constante de los gases ideales. La densidad ρ de los nanocomposites ha sido evaluada a $1,19\text{g/cm}^3$.

Los valores obtenidos del peso molecular promedio para todos los tratamientos vienen recogidos en la siguiente tabla.

Tabla 3.5. Peso molecular promedio.

Tratamiento	M_c (g mol ⁻¹)
DGEBA	142,90
NPs ST	147,93
ODMCS	168,21
APDMES	135,70
GPDMES	132,24
GP-D230	129,00
GP-D400	142,20

De la bibliografía entendemos que cuanto mayor sea el peso molecular promedio, menor será la densidad de entrecruzamiento [Ishida, 1996].

Siguiendo esta premisa, se observa que la densidad de entrecruzamiento más débil se obtiene para el ODMCS. Al parecer, una interfase con interacciones desfavorables contribuye a interrumpir la formación de la red entrecruzada. Además, el ODMCS no tiene grupos reactivos que puedan reaccionar con la resina, de modo que actúa como un interruptor de la red sin que el efecto se compense por unas buenas interacciones en la interfase. También podemos comprobar, que cuando las nanopartículas no son tratadas se contribuye a disminuir levemente la densidad de entrecruzamiento de la matriz, pero cuando la sílice es tratada superficialmente por grupos capaces de reaccionar con la matriz (APDMES, GPDMS, GP-D230, GP-D400) este efecto es inhibido y se obtiene una densidad de entrecruzamiento más elevada.

2.1.2 Temperaturas de transición: T_{α} , T_{β} Y E_a

En las figuras 3.12 y 3.13 se representan la tan delta a 1Hz para los diferentes tratamientos.

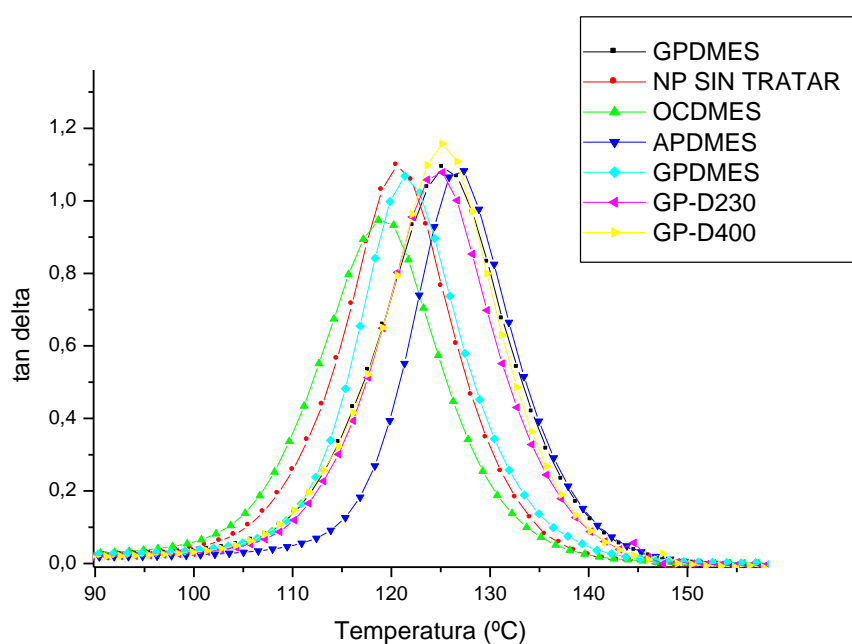


Figura 3.12. Tan delta de todas las muestras con y sin nanopartículas y los diferentes tratamientos a 1 Hz – transición alfa.

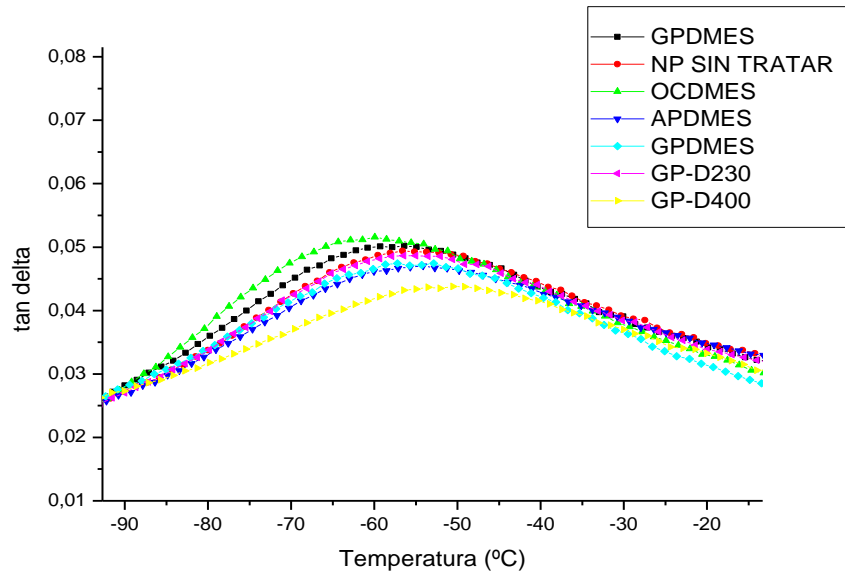


Figura 3.13. Tan delta de todas las muestras con y sin nanopartículas y los diferentes tratamientos a 1Hz – transición beta

En la siguiente gráfica se han representado los valores de Tg obtenidos por DSC y DMTA y la T_{β} , para cada uno de los tratamientos.

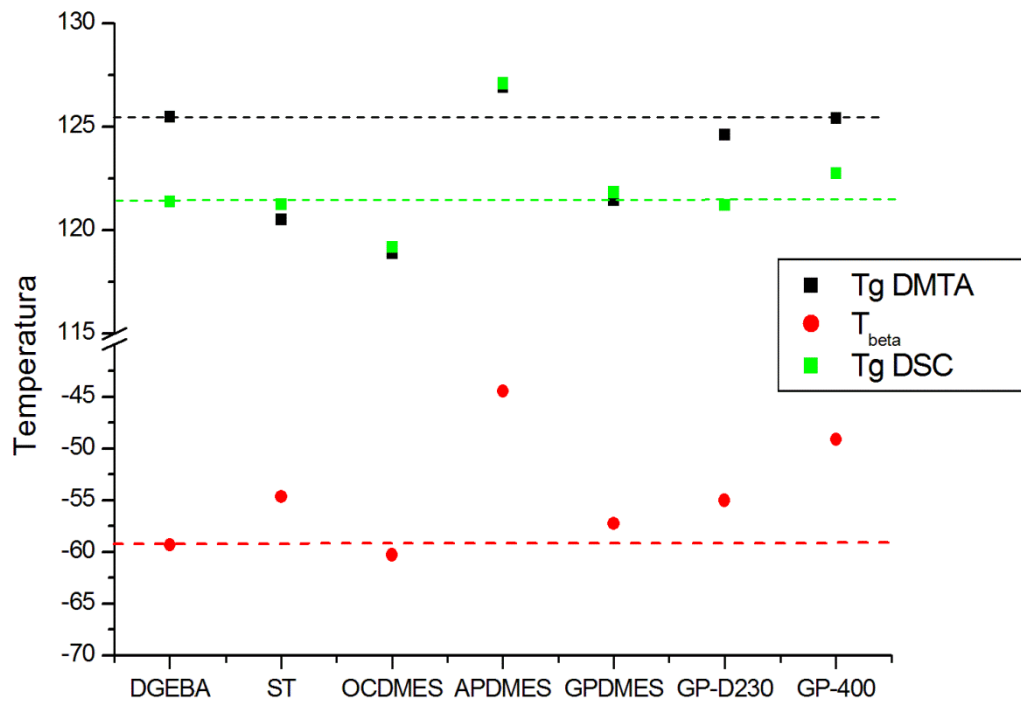


Figura 3.14. Transiciones térmicas.

Tg DMTA Vs Tg DSC

A partir de los datos representados en la gráfica anterior, observamos que la DGEBA presenta una T_g (DMTA) incrementada unos 4°C con respecto de la T_g (DSC). Generalmente las T_g 's que se evalúan por DMTA suelen presentar un valor bastante superior al de DSC. En nuestro sistema, cuando hay NPs vemos que el valor de la T_g no se ve afectado. En el tratamiento con jeffaminas se ve un incremento de alrededor de 3°C . Para las demás no hay diferencia. Esta ausencia de diferencia en la temperatura de transición puede ser un síntoma de heterogeneidad.

Por DMTA, la T_g obtenida para el APDMES y las jeffaminas es más o menos comparable a la del DGEBA. En el caso del GPDMES, se observa un valor de T_g inferior a este grupo de muestras pero es necesario comentar que esta muestra presenta una pequeña transición anterior a la T_{α} , como se ilustra en la figura 3.15, cuyos orígenes son desconocidas.

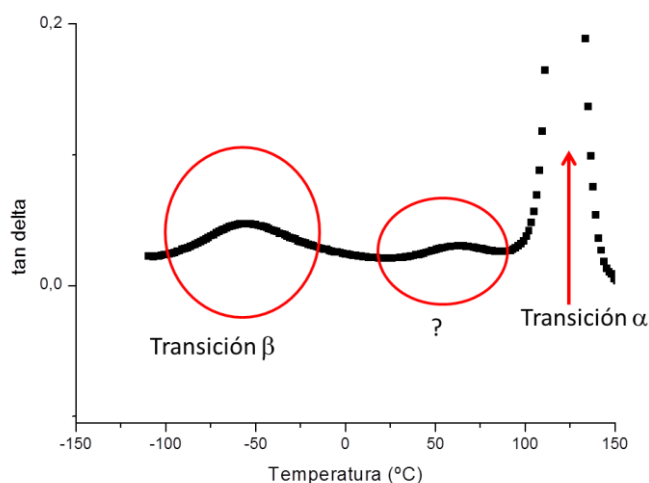


Figura 3.15. Transiciones térmicas observadas para el GPDMES.

En estos casos, la masa molecular promedio entre nudos, evaluada anteriormente, no se relaciona bien con los valores de la T_{α} obtenida por DMTA excepto en los nanocomposites formados de la sílice sin tratar o tratadas con ODMCS. Efectivamente, en estos dos casos se aprecia que a menor densidad de entrecruzamiento el valor de T_{α} disminuye. Es decir, cuando la red se interrumpe (ODMCS o NP sin tratar) la T_g disminuye y aumenta M_c , aunque en el caso de que existan interacciones positivas ello limita la reducción del módulo en estado gomoso y el aumento en M_c . Por el contrario, las muestras con tratamientos superficiales reactivos que unen los nanoreforzados a la matriz la T_g se mantiene y M_c disminuye en general, mostrando que las NP aumentan la rigidez en el estado gomoso.

Por último, debemos señalar que la muestra con NP tratadas con GPDMES presenta resultados incoherentes, pues presentaría una densidad de entrecruzamiento elevada, y sin embargo, la temperatura de transición vítrea es comparable a la de la muestra con NP sin tratar.

T_g DMTA Vs T_β

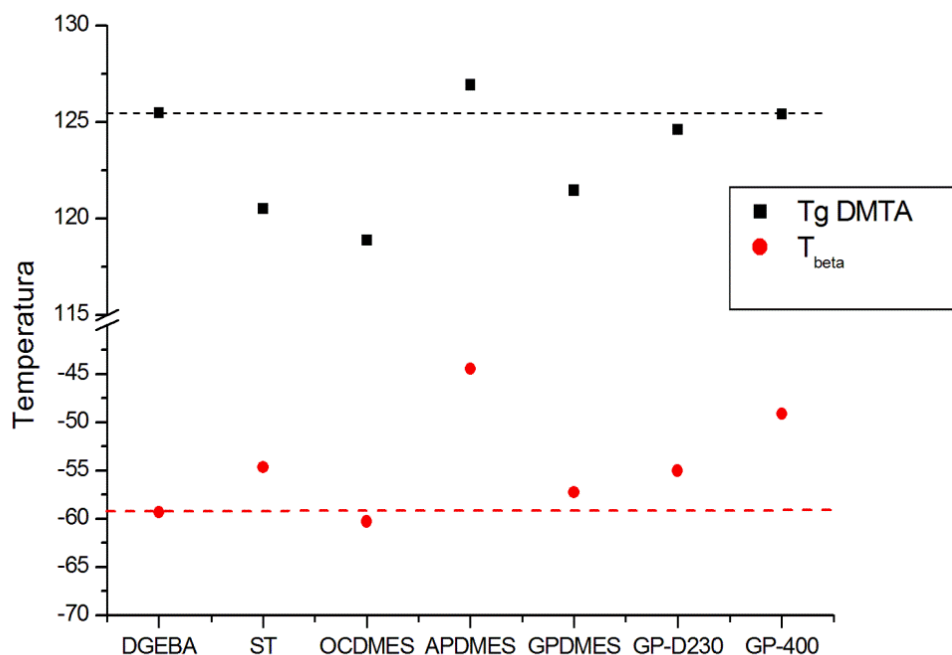


Figura 3.16. Comparación transición alfa y transición beta a 1Hz.

Si comparamos temperaturas de transición alfa y beta a 1Hz (fig 3.16), se observa una tendencia similar en ambas salvo para la ST y la DGEBA. La T_β es asociada a los grupos laterales pequeños de la cadena polimérica. Por lo que comparando la DGEBA y las nanopartículas sin tratar, observamos en la sin tratar, que la T_β presenta un aumento y la T_g un descenso. Eso lleva a pensar que la introducción de la sílice sin tratar contribuye a romper la red y con ello favorece el movimiento de pequeños segmentos de cadena, aunque la T_g no disminuya debido a la interacción favorable con la nanopartícula. Sin embargo, en el caso de las nanopartículas tratadas por el ODMCS, la densidad de entrecruzamiento es más baja pero no se acompaña de una aumento de la T_β . Eso no es incompatible con el hecho que se hayan formado más segmentos de cadena terminal, solamente que sus movimientos, que participan a la transición beta, no se ven favorecidos en presencia de la sílice recubierta.

Excepto para el caso del ODMCS, la T_β de los nanocomposites tratados superficialmente es siempre superior a la del DGEBA, independientemente de la densidad de entrecruzamiento.

Energía de activación

Según Athina Lazaridou [Lazaridou, 2002] la temperatura T a la que se produce el máximo de una relajación está relacionada con la frecuencia de trabajo f , a través de la ecuación de Arrhenius:

$$\log f = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T_g}$$

Donde ΔH es la energía de activación del proceso de relajación.

En el caso de la transición vítrea no se cumple la expresión anterior, sino que el proceso se ajusta a la ecuación de Williams, Landel y Ferry, de tal forma que las representaciones gráficas $\log f$ versus $1/T$ son rectas sólo para las relajaciones secundarias y curvas para la transición vítrea, salvo que el intervalo de frecuencias estudiado sea pequeño, en cuyo caso también se obtienen líneas rectas. En este trabajo, por simplificación ajustaremos los valores de la transición alfa a una recta. Este hecho se observa bien el mapa de relajación de la transición alfa de las figura 3.17 donde los valores obtenidos a la más pequeñas frecuencia se suelen desviar del comportamiento lineal. En la figura 3.18 se ilustra el mapa correspondiente a la transición beta.

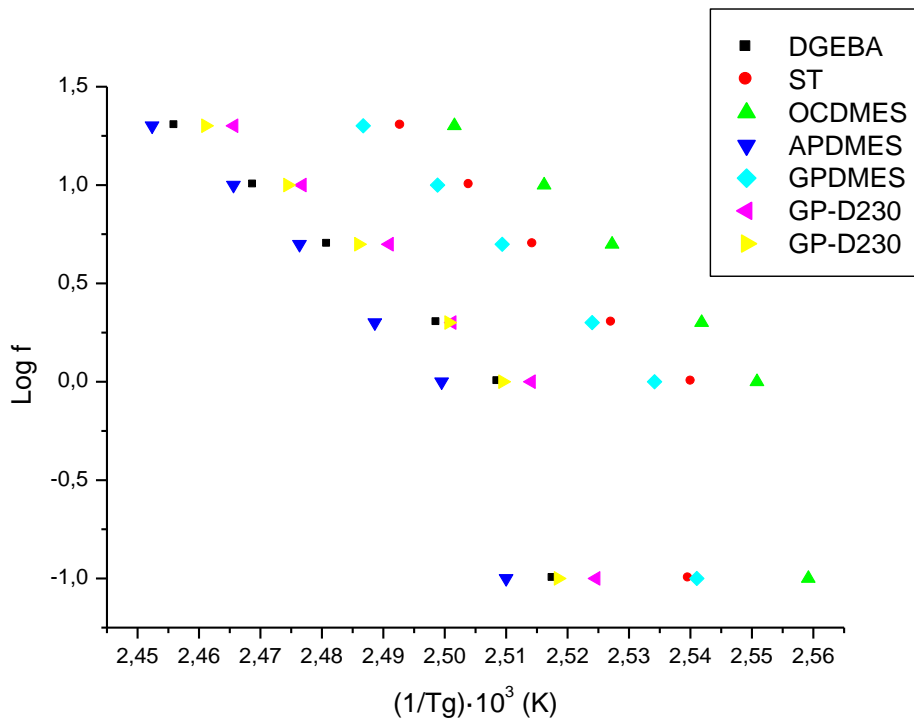


Figura 3.17. Mapa de relajaciones – transición alfa.

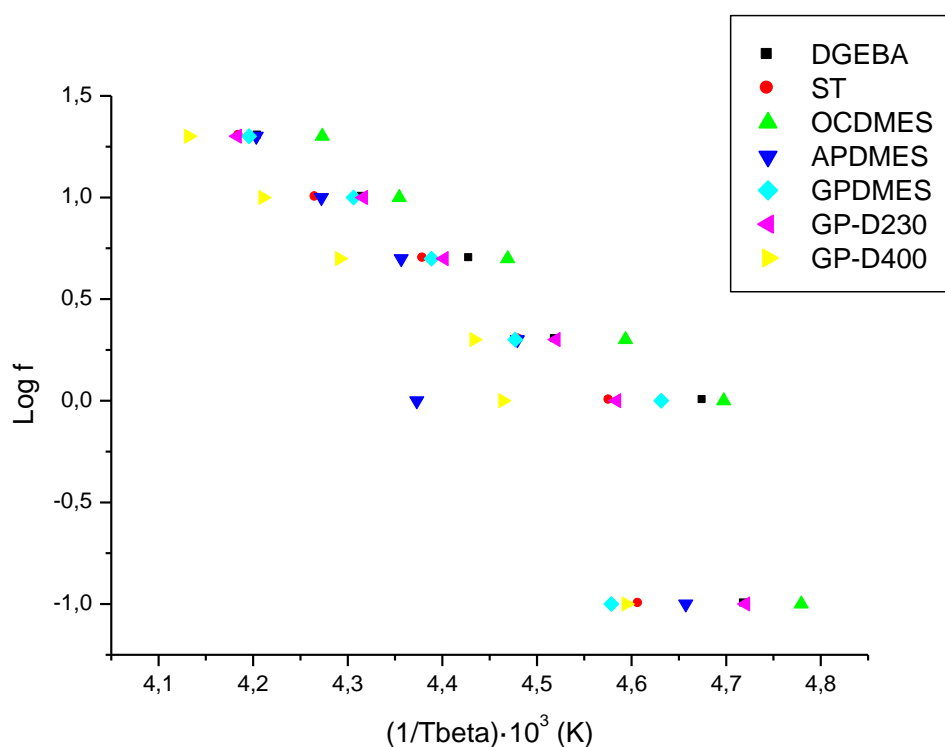


Figura 3.18. Mapa de relajación – transición beta.

En las tablas 3.6 y 3.7 se resumen los valores de las pendientes obtenidos para cada tratamiento y relajación así como los coeficientes de correlación, r^2 , obtenidos a partir de ajustes lineales que incluyen todos los valores de frecuencias

Tablas 3.6 y 3.7. Parámetros ajuste lineal de las transiciones alfa y beta.

T_{α}		
muestra	pnte= $-\Delta H/R$	r^2
DGEBA	$-32,62 \pm 5,55$	0,95
ST	$-38,57 \pm 9,01$	0,91
OCDMES	$-35,55 \pm 6,25$	0,94
APDMES	$-36,78 \pm 5,30$	0,96
GPDMES	$-36,91 \pm 6,45$	0,94
GP-D230	$-35,48 \pm 5,10$	0,96
GP-400	$-34,57 \pm 5,20$	0,96

T_{β}		
muestra	pnte= $-\Delta H/R$	r^2
DGEBA	$-3,85 \pm 0,69$	0,94
ST	$-4,50 \pm 0,90$	0,92
OCDMES	$-3,99 \pm 0,60$	0,95
APDMES	$-4,82 \pm 0,85$	0,94
GPDMES	$-4,32 \pm 1,23$	0,86
GP-D230	$-4,13 \pm 0,51$	0,97
GP-400	$-4,62 \pm 0,56$	0,97

Los valores calculados de la energía de activación para las muestras son los siguientes:

Tabla 3.8 Energía de activación.

Muestra	ΔH (kJ/mol)	
	T _g	T _β
DGEBA	271,14	32,02
ST	320,54	37,43
ODMCS	295,49	33,17
APDMES	305,71	40,10
GPDMES	306,75	35,91
GP-D230	294,86	34,33
GP-400	287,32	38,39

En el caso de la relajación alfa, la adición de la sílice implica necesitar más energía para alcanzar un estado gomoso. El mayor valor de ΔH se obtiene para la sin tratar y el más pequeño para el DGEBA. Todos los demás tratamientos superficiales proporcionan valores comprendidos entre estos dos casos. Esto significa que los tratamientos superficiales ayudan a disminuir la energía necesaria para que las cadenas se pongan en movimiento, sin provocar cambios radicales en la T_g.

En el caso del ODMCS, supuestamente la de peor interacción interfacial, se observa que tiene una energía de activación comparable a los tratamientos “fuertes”, que presentan elevados valores para esta densidad. Por tanto, no se observa una correlación evidente entre la naturaleza de la interacción interfacial y la energía de activación.

La única tendencia general observable es que un tratamiento superficial contribuye a disminuir la energía de activación en comparación con refuerzo sin tratar. Eso conduce a pensar que la modificación superficial de la sílice que oculta los grupos OH superficiales a la matriz facilita siempre la relajación estructural de la matriz aunque la temperatura de transición en sí estará afectada por otros factores como el tipo de interacción química interfacial (por ejemplo, muy mala y de tipo físico con el ODMCS y muy buena y de naturaleza química con los silanos funcionalizados).

En el caso de la energía de activación relativa a la transición beta no se observa diferencias dentro del margen de error.

3.4 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA POR SEM.

Las siguientes imágenes muestran las micrografías realizadas mediante SEM de las probetas curadas con MXDA de las mezclas DGEBA con nanorefuerzos. La adición de nanorefuerzos puede suponer un cambio en la respuesta mecánica de compuestos. La tensión de rotura es altamente sensible a la presencia de estos aditivos, principalmente en altas concentraciones. La pobre interacción entre los aditivos y la matriz polimérica produce mayores efectos de concentración de tensiones. Por otra parte, si existe una buena interacción entre los aditivos y la matriz, sería posible alcanzar un incremento de propiedades mecánicas [Juárez 2011].

A través de la microscopía electrónica de barrido, son examinadas las superficies de fractura de las probetas. Especialmente, se analizan aspectos como el grado de dispersión de los nanorefuerzos y cómo las líneas de fractura se ven influenciadas por los diferentes tratamientos superficiales realizados.

DGEBA

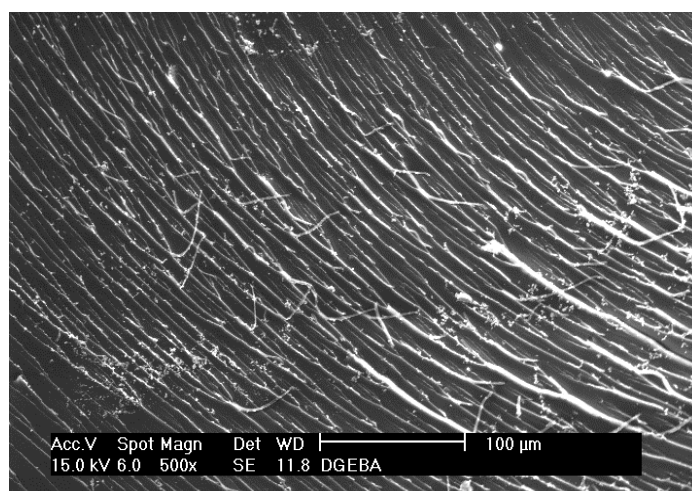


Figura 3.19. DGEBA.

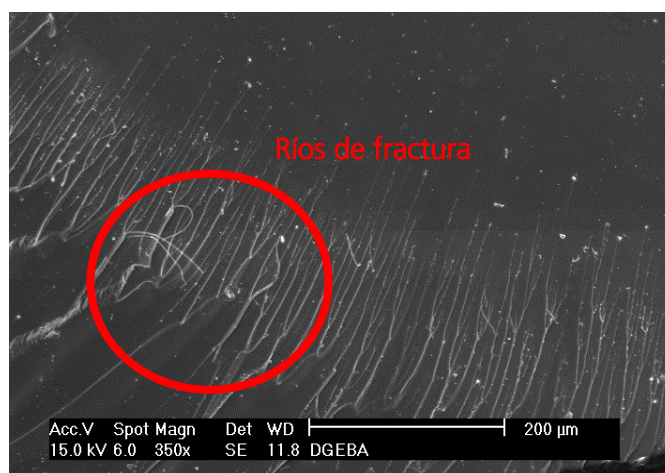


Figura 3.20. DGEBA.

La superficie de fractura del DGEBA presenta ríos de fractura continuos, homogéneos y bien definidos, como era de esperar dado que al no tener nano partículas incorporadas en la matriz, no hay puntos que puedan bloquear o iniciar la propagación de las grietas por caminos determinados. La rotura es claramente frágil como corresponde a un termoestable.

SIN TRATAR

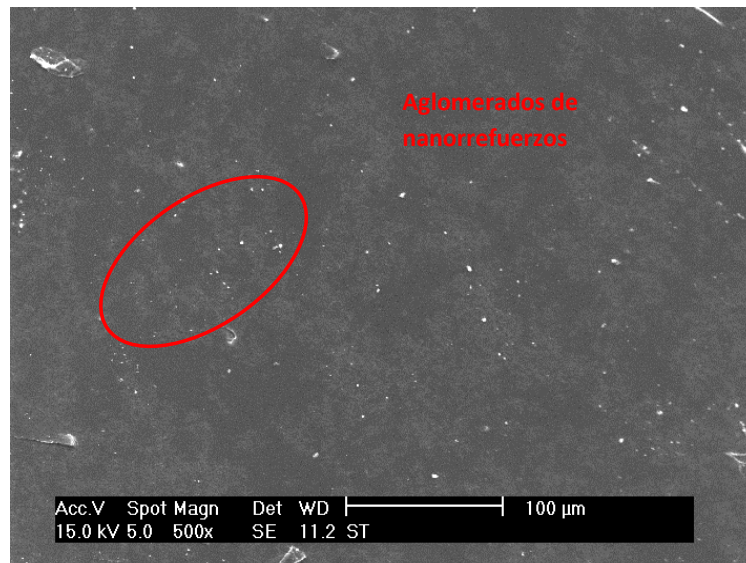


Figura 3.21. Nanopartículas sin tratar.

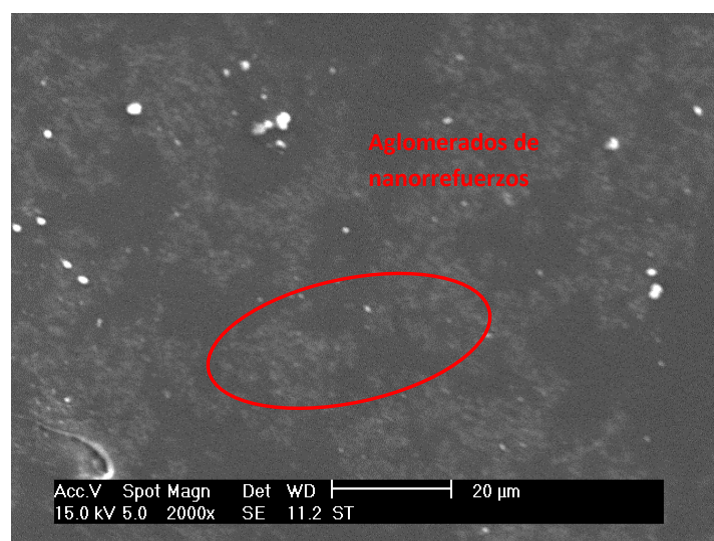


Figura 3.22. Nanopartículas sin tratar.

En las figura 3.21 y 3.22 observamos gran cantidad de aglomerados de nanorefuerzos de tamaño variado del orden de decenas de micras. No obstante, estos aglomerados son bastante abiertos y distribuidos de forma homogénea en toda la matriz.

APDMES

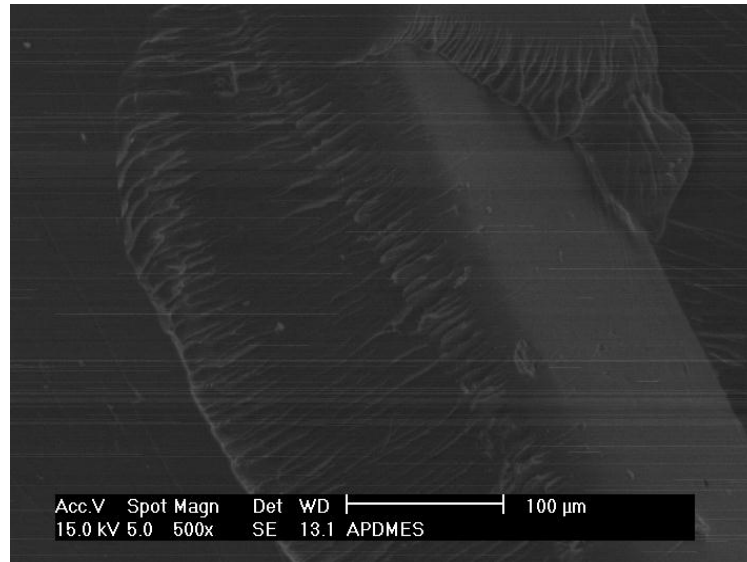


Figura 3.23. Tratamiento con APDMES.

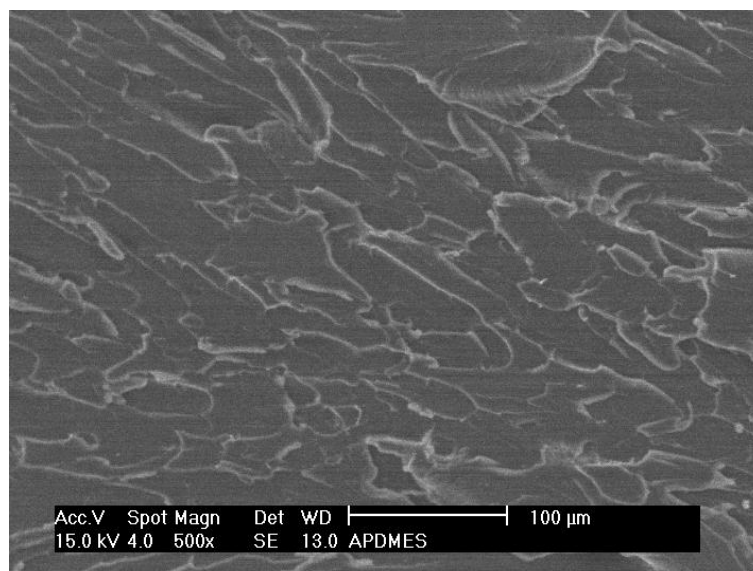


Figura 3.24. Tratamiento con APDMES.

Al tratar superficialmente las nanopartículas de sílice no se aprecia la presencia de aglomerados como cuando no son tratadas.

En superficie de fractura se aprecia un cambio en las líneas de fractura con respecto a la resina sin nanorefuerzos. Ahora, las líneas presentan unos caminos más heterogéneos y cortos.

A mayor aumento, en la figura 3.24, se observa heterogeneidad y ausencia de líneas de fracturas tan marcadas sino más bien distintas facetas, distintos niveles, líneas no rectas. Esto podría significar una mejor adhesión de las nanopartículas a la matriz ya que las nanopartículas parecen más impregnadas en ésta, suponiendo un aumento de la tenacidad. Podría tratarse de una fractura más dúctil.

ODMCS

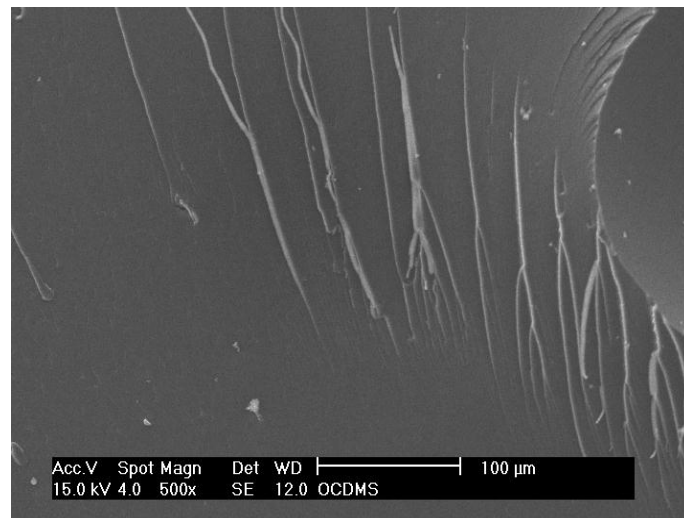


Figura 3.25. Tratamiento con ODMCS.

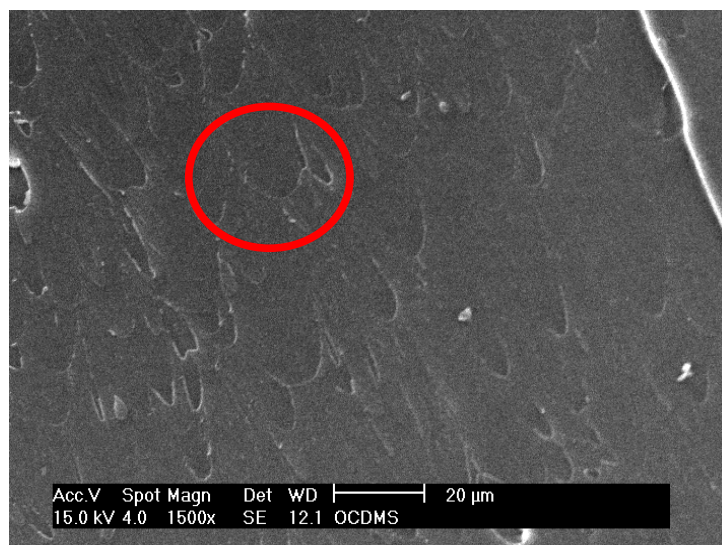


Figura 3.26. Tratamiento con ODMCS.

En la figura 3.25 se observa como las líneas de fractura siguen trayectorias bastante rectas y homogéneas, como en la DGEBA, y no se observan muchos puntos de inicio de fractura. Se puede intuir la presencia de aglomerados pero parecen ser de tamaño inferior que en el caso de la sílice no tratada superficialmente. Hay que añadir que globalmente esta muestra presenta una superficie brillante y lisa (tipo espejo) por lo que se sospecha que sea típico de un comportamiento frágil.

Para un mayor aumento, en la figura 3.26, se observan perfiles de fractura parabólicos con ausencia de faceta. Si comparamos estas dos imágenes con la DGEBA, veremos que a bajo aumento la forma de las líneas es similar, pero menor en número; sin embargo, el parecido a mayor aumento es nulo.

GPDMES

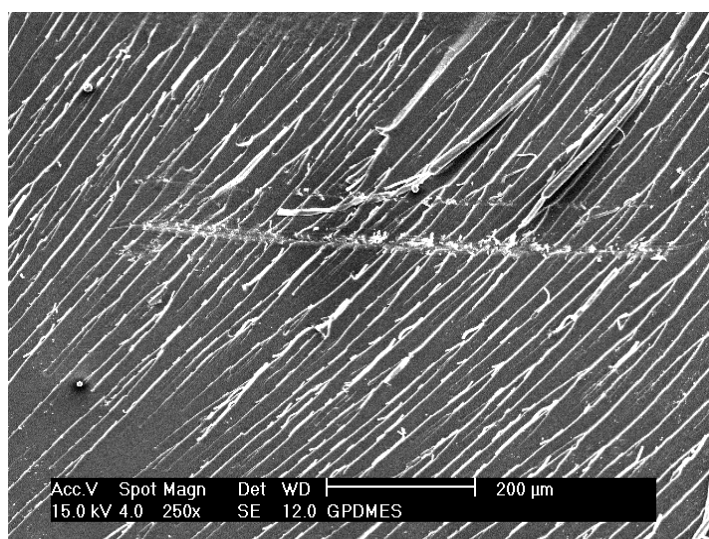


Figura 3.27. Tratamiento con GPDMES.

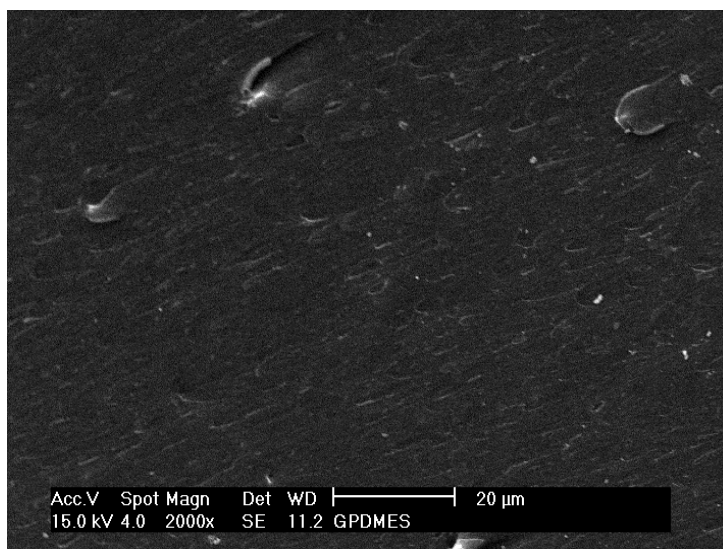


Figura 3.28. Tratamiento con GPDMES.

Las líneas de fractura observadas en la figura 3.27 son similares al DGEBA, sin embargo entre líneas se observa un fondo más liso en la resina sin nanorefuerzos, y aquí se intuyen pequeños agregados distribuidos homogéneamente, siempre inferiores a los que se aprecian en las nano partículas sin tratar, comentadas anteriormente.

En la figura 3.28, a mayor aumento, se aprecian unas líneas de fractura, que como en el caso del ODMCS presentan un carácter parabólico, pero en este caso son mucho más cerradas sin parecerse a micro líneas de fracturas. Esto puede deberse a una mejor adhesión de los nanorefuerzos con la matriz.

GP-D400

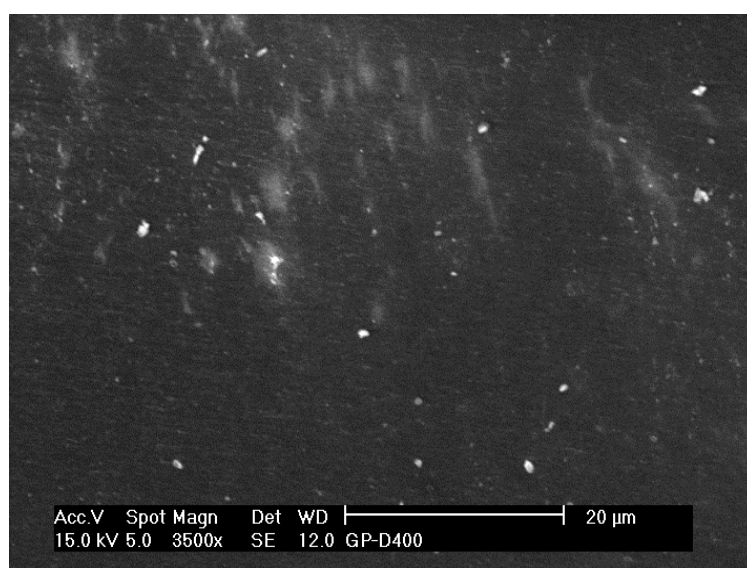


Figura 3.29. Tratamiento con GPDMES y jeffamina 400.

Este caso también se puede intuir la presencia de aglomerados pero siempre de tamaño muy inferior a los formados por la sílice no tratada. Están también repartidos en toda la matriz de forma homogénea.

La figura 3.29 presenta pequeñas líneas de fractura y ausencia de líneas parabólicas, por lo que podríamos pensar que ofrece una buena adhesión en comparación con la muestra del GPDMES. Es posible que la introducción de grupo amino mejore la compatibilidad matriz/carga tal vez por interpenetración de la cadena de la jeffamina en la matriz.

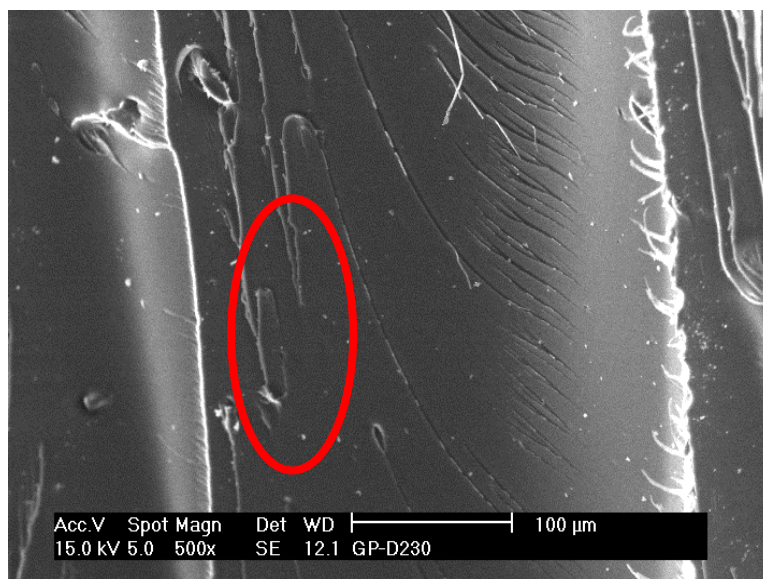


Figura 3.30. Tratamiento con GPDMES y jeffamina 230.

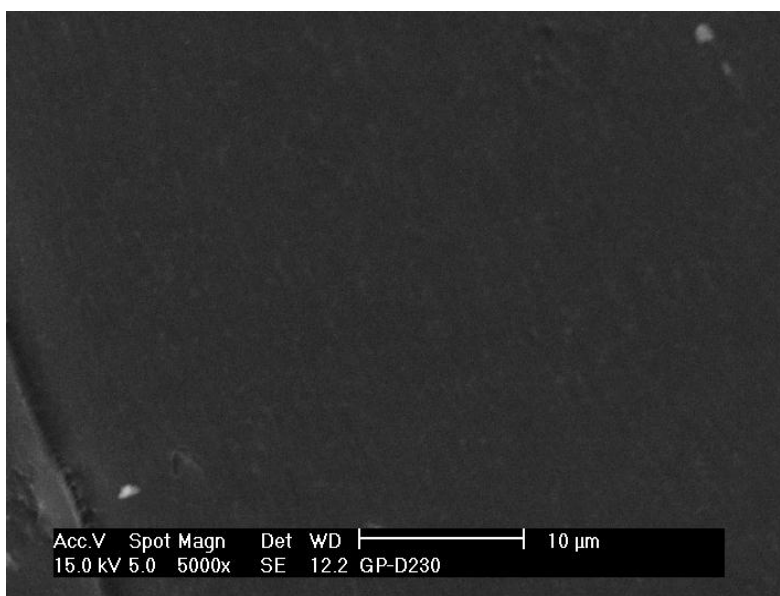


Figura 3.31. Tratamiento con GPDMES y jeffamina 230.

En la figura 3.30 se intuyen aglomerados de nanopartículas.

Ya sea a mayor o menor aumento, las observaciones realizadas a esta muestra son comparables a la muestra tratada con la jeffamina D400.

Por último, en el caso de las muestras correspondientes a las nanopartículas sin tratar, y a las tratadas con GPDMES y jeffamina D-230, (figuras 3.32 y 3.33) hemos conseguido obtener imágenes con buenas superficies de fractura incluso a elevados aumentos. En la figura 3.31, correspondiente a las nanoprtículas sin tratar se pueden apreciar pequeñas cavidades que

podieron formarse al romper el material. Es como si una adhesión mas debil con la matriz provocara el arranque de las nanoparticulas.

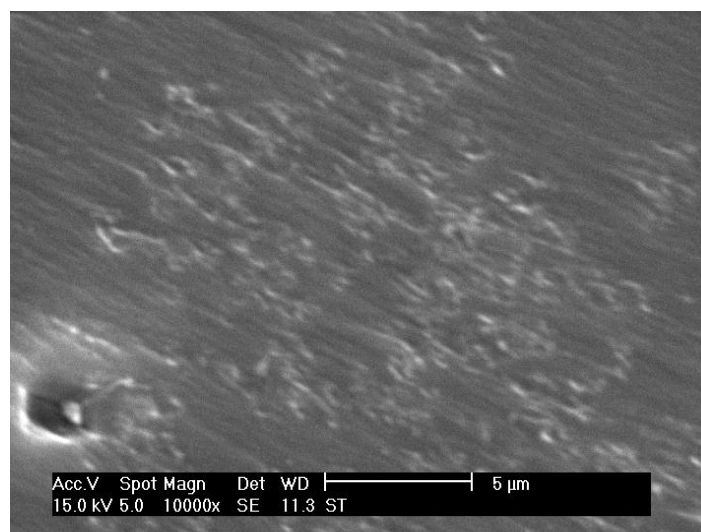


Figura 3.32. Nanopartículas sin tratar.

Con el mismo aumento, en la figura 3.33, tenemos la muestra donde las nanoparticulas de sílice son tratadas superficialmente por GPDMES-D230. Se observa mas homogeneidad en la dispersion y la ausencia de estas cavidades. Las nanopartículas parecen estar más embebidas en la matriz.

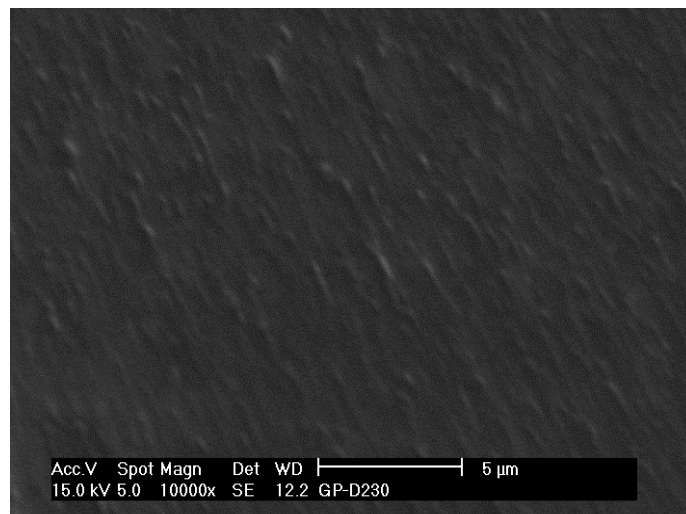


Figura 3.33. Tratamiento con GPDMES y jeffamina 230.

Resumiendo, en relación a la formación de agregados, en la APDMES no se aprecian visualmente. Para los demás tratamientos superficiales se pueden intuir aglomerados de cierta entidad pero siempre son de menor tamaño a los observados en las nanopartículas sin tratar. También se puede añadir que el perfil de fractura depende fuertemente del tratamiento superficial realizado a las nanopartículas, yendo de la formación de facetas en el caso del APDMES a un perfil parabólico pronunciado en el caso del ODMCS.

CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Conclusiones:

- La medición de ángulos de contacto y la determinación de la energía superficial demuestra ser un método original y eficaz para caracterizar los tratamientos superficiales realizados a nanorefuerzos, ofreciendo datos coherentes y fiables.

En el caso estudiado, sílice tratada por organosilanos, se ha mostrado la importancia del proceso de secado, siendo el secado en estufa más fiable para caracterizar el tratamiento ya que se elimina todo el agua adsorbida en la superficie del vidrio, la cual impide una correcta caracterización del sustrato tras realizarle un tratamiento superficial, debido a posibles interacciones entre este agua y los disolventes empleados.

La diferencia obtenida entre los procesos de secado puede también proporcionar una cierta información sobre la densidad de recubrimiento superficial alcanzada en los diferentes tratamientos.

Se ha determinado también una escala de hidrofobicidad, de contribución de la componente polar de los diferentes tratamientos superficiales realizados.

- La temperatura de la transición vítrea de los nanocomposites, evaluada por DSC, ofrece en la mayoría de los casos valores comparables a la T_g del DGEBA excepto en el caso de tratar superficialmente las nanopartículas de sílice por APDMES o por ODMCS. En el caso del uso del APDMES se observa un incremento de la T_g mientras que para el ODMCS se observa una disminución. Ambos tratamientos se caracterizan por tener la contribución de componente polar respectivamente más alta (APDMES) y más baja (ODMCS).
- La característica determinante en la influencia del nanorefuerzo sobre la T_g parece ser la existencia de interacciones favorables con la matriz y no tanto la presencia de enlaces físicos. Así, las nanopartículas sin tratar tienen T_g más alta que las tratadas con ODMCS (donde tampoco hay unión física) porque la interacción con la matriz es fuerte, y por otra parte la formación de enlaces no siempre se traduce en un incremento de la T_g .
- La evaluación del módulo de almacenamiento por DMTA muestra un incremento importante en todos los casos con nanorefuerzos, en comparación con la resina sin ellos, excepto en el que se trató la superficie con ODMCS, destacando la importancia de la adhesión interfacial.

No se ha obtenido un incremento de la temperatura T_α concordante con la T_g evaluada por DSC posiblemente debido a una cierta heterogeneidad de las probetas a mayor escala.

La evaluación de la energía de activación para la relajación alfa es menor para la matriz sola sin nanorefuerzos y mayor para el nanocomposite obtenido a partir de la sílice sin

tratar. Cuando la sílice es modificada superficialmente, independientemente del tipo de tratamiento, la energía de activación asociada a esta relajación ofrece valores intermedios a estos dos extremos.

En la energía de activación asociada a la relajación beta no se aprecia diferencia entre los diferentes materiales preparados dentro del margen de error.

- Independientemente del tipo de tratamiento superficial empleado, se consigue mejorar la dispersión de los nanorefuerzos en la matriz, así como mejorar la homogeneidad de estos. Aunque el tamaño de los aglomerados suele ser más pequeño en todos los casos en los que las nanopartículas han sido tratadas con respecto a las sin tratar, cada tratamiento superficial ofrece un perfil de fractura diferente al obtenido por la matriz sin refuerzo o para la matriz reforzada con nanopartículas sin tratar.

Trabajos futuros:

- Intentar desarrollar un método para incrementar la densidad de injerto del GPDMES sobre los portas de vidrio y caracterizar este recubrimiento por infrarrojo.
- Evaluar la tensión superficial del DGEBA para determinar la energía de adhesión y realizar esta caracterización con el agente de curado.
- Aplicar modelos teóricos con los datos de DMTA para el valor del módulo de almacenamiento y determinar el espesor de la interface.
- Estudiar el efecto del tratamiento superficial en función del porcentaje de nanopartículas e intentar evaluar el límite de percolación.
- Realizar este estudio sobre partículas de diferentes formas y morfologías, y analizar la influencia del tratamiento superficial en relación a la geometría de la partícula. Por ejemplo sobre partículas aciculares (un eje mayor que el otro) o incluso sobre nanoláminas cerámicas.

ANEXO I: Datos complementarios al capítulo 3

ÁNGULOS DE CONTACTO

En la tabla siguiente son detallados los valores obtenidos por cada líquido, tratamiento y protocolo de secado.

VIDRIO		
Disolvente	CA sin estufa	CA con estufa
Agua	42.4 (± 2.3)	34.6 (± 3.7)
Glycerol	47.6 (± 1.4)	36.3 (± 2.9)
DMF	30 (± 1.3)	19.8 (± 4.1)
Diiodometano	50.5 (± 2.4)	52.9 (± 0.9)
Nitrometano	40.5 (± 4.4)	43.9 (± 1.7)
OH		
Disolvente	CA sin estufa	CA con estufa
Agua	43.2 (± 3.1)	16.3 (± 2.5)
Glycerol	21.4 (± 2.3)	18.4 (± 1.5)
DMF	~ 0	~ 0
Diiodometano	49.5 (± 1.5)	42.7 (± 0.6)
Nitrometano	27.0 (± 1.5)	11.5 (± 5.7)
APDMES		
Disolvente	CA sin estufa	CA con estufa
Agua	54.7 (± 1.7)	45.2 (± 2.7)
Glycerol	59 (± 1.0)	49.8 (± 1.2)
DMF	~ 0	~ 0
Diiodometano	46.8 (± 3)	45.8 (± 2.4)
Nitrometano	18.2 (± 2.1)	18.3 (± 0.6)
Tribromopropano	51.9 (± 0.4)	48.4 (± 0.6)
GPDMS		
Disolvente	CA sin estufa	CA con estufa
Agua	20.4 (± 2.1)	29.7 (± 1.0)
Glycerol	22.7 (± 2.6)	32.2 (± 2.5)
DMF	~ 0	~ 0
Diiodometano	44.0 (± 1.4)	42.3 (± 0.8)
Nitrometano	13.8 (± 4.2)	15.7 (± 4.2)
Tribromopropano	51.9 (± 0.4)	33.9 (± 1.3)

GP-D230		
Disolvente	CA sin estufa	CA con estufa
Agua	73,3 (±1,6)	42,2(±1,5)
Glycerol	79,5(±1,6)	40,9(±2,6)
DMF	26,2(±1,0)	~0
Diiodometano	59,5(±0,7)	48,7(±1,8)
Nitrometano	34,7(±1,3-	~0
Tribromopropano	-	35,8(±0,4)
GP-D400		
Disolvente	CA sin estufa	CA con estufa
Agua	47,4(±3,5)	61,8(±1,6)
Glycerol	53,9(±1,4)	66,1(±0,3)
DMF	~0	~0
Diiodometano	48,3(±0,6)	52(±2)
Nitrometano	15,6(±2,0)	25,5(±2,9)
Tribromopropano	15,9(±1,8)	38,7(±1,1)
OCDMES		
Disolvente	CA sin estufa	CA con estufa
Agua	83,5(±1,2)	87,2(±1,7)
Glycerol	79,3(±0,5)	84,4(±0,9)
DMF	37,3(±0,3)	39,7(±0,5)
Diiodometano	59,8(±0,2)	60,9(±0,4)
Nitrometano	43,1(±0,7)	42,3(±3,1)

GLOSARIO

DGEBA	Poly(Bisphenol A-co-epichlorohydrin)glycidyl end-capped
GPDMES	(3-glycidoxypropyl)dimethylethoxysilane
APDMES	(3-aminopropyl)dimethylethoxysilane
ODMCS	n-Octodimethylchlorosilano
D230	Poly(propylene glycol)bis(2-aminopropyl ether) 130
D400	Poly(propylene glycol)bis(2-aminopropyl ether) 300
MXDA	metyl.Xylylenediamine
DMCA	N.N-Dimethyl-acetammida
DMF	Dymethylformamide
DMTA	Dynamic Mechanical Thermal Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
SEM	Scanning Electron Microscopy
OWRK	Método de cálculo Owens-Wendt-Rabel-Kaelble
WLF	ecuación de Williams, Landel y Ferry
γ	Fracción total de la energía superficial
γ_D	Fracción dispersiva de la energía superficial
γ_P	Fracción dispersiva de la energía superficial
T _g	Temperatura de transición vítrea
E'	Módulo de almacenamiento
tan δ	Factor de pérdidas
C _p	Capacidad calorífica a presión constante
M _c	Peso molecular promedio entre nudos
ΔH	Energía de activación

BIBLIOGRAFÍA

- Albella, 1993** Albella J.M., Cintas A.M., Miranda T. y Serratosa J.M. "Introducción a la ciencia de los materiales", C.S.I.C., 1993
- Arkles, 2006** B. Arkles. "Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries", Gelest, Inc.
- Becker, 2002** Becker O., Varley R., Simon G., "Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins", Polymer, (2002), 43, 4365-4373.
- Benavente, 2011** R. Benavente, "Comportamiento mecanodinámico, relajaciones en polímeros", en Proyecto CYTED: 311RT0417, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid, (2011).
- Berrocal, 2008** I. Gil Berrocal, "Estudio comparativo de los modelos de cálculo de energías superficiales", Proyecto Final de Carrera, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, 2008.
- Callister, 1998** William D. Calister Jr, "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales". Editorial Reverté, 1, (1998)
- Cras, 1999** J.J. Cras, C.A. Rowe-Taitt, D.A. Nivens, F.S. Ligler. "Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization", Biosensors & Bioelectronics, (1999), 14, 683-688.
- Demirci, 2010** Demirci S., Caykara T., "Formation of dicarboxylic acid-terminated monolayers on silicon wafer surface", Surface Science, (2010), 604. 649-653.
- Douce, 2004** Douce J., Boilot J.P., Biteau J., Scodellaro L., Jimenez A., "Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxano coatings", Thin Solid Films, (2004), 466, 114-122.
- Duchet 2001** Duchet J., Gerard J.F., Chapel J.P., Chabert B., "Preparation of well-structured organosilane layers on silica", Composite Interfaces, (2001), 8:3,4, 177-187

- Faucheux, 2004** Faucheaux N., Schweiss R., Lützow K., Werner C., Groth T., "Self-assembled monolayers with different terminating groups as model substrates for cell adhesion studies", *Biomaterials*, (2004), 25, 2721-2730.
- Fidelus, 2005** Fidelus J.D., Wiesel E., Gojny F.H., Schulte K., Wagner H.D., "Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites", *Composites*, (2005), 36, 1555-1561.
- Hernández, 2002** Hernández H., Espejo E., "Mecánica de fractura y análisis de falla", Sede Bogotá, Colombia, (2002).
- Ishida, 1996** Hats Ishida, Douglas J. A., "Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy", *Polymer*, (1996). 37, 4487-4495,
- Janssen, 2006** Janssen D., De Palma R., Verlaak S., Heremans P., Dehaen W., "Static solvent contact angle measurements, surface free energy and wettability determination of various self-assembled monolayers on silicon dioxide", *Thin Solid Films*, (2006), 515, 1433-1438.
- Lazaridou, 2002** Lazaridou A.; Costas G. Biliaderis, "Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition", *Carbohydrate Polymers*, (2002), 48, 179-190.
- Leydon, 1980** Leydon D., and Collins W. "Silylated Surfaces", Gordon & Breach, New York, 1980.
- Ling, 2007** Ding L., Jianping K., Fengting L., Lining G. , Xiong Y., Yu F., "Fluorescence behaviors of 5-dimethylamino-1-naphthalene-sulfonyl-functionalized self-assembled monolayer on glass water surfaces ant its sensing properties for nitrobenzene", *Thin Solid Films*, (2007), 515, 3112-3119.
- Llorente, 1991** Llorente Uceta, M.A y Horta Zubiaga, A. "Técnicas de caracterización de polímeros", UNED, 1991.
- Menard, 2008** Kevin P. Menard. "Dynamic Mechanical Analysis", Taylor and Francis Group, LLC, New York, 2008.

Metanomski, 1993	Metanomski, M. V. "Compendio de nomenclatura molecular", Polímeros-Nomenclatura I, Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, D.L. 1993.
Packham, 2003	Packham, D.E., "Surface energy, surface topography & adhesion", Internal Journal of Adhesion and Adhesives, (2003), 23, 437-448.
Pascault, 2002	J.P. Pascault, R.J.J. Williams, H. Sautereau, J. Verdu. "Thermosetting Polymers", Marcel Dekker, New York, 2002.
Plueddeman, 1978	Plueddeman e., "Silane Coupling Agents", vol 1, R. B. Seymour, New York, 1978.
Preghnallena, 2005	Preghnallena M., Pegoretti A., Migliaresi C., "Thermomechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites", Poymer, (2005), 46, 12065-12072.
Sargsyan, 2007	Sargsyan A., Tonoyan A., Davtyan S., Schick C., "The amount of immobilized polymer in PMMA SiO ₂ ", European Polymer Journal, (2007), 43, 3113–3127.
Schwenzl, 2012	O. Schwenzl , "Estudio de las propiedades superficiales de una silicona funcional modificada con grupos nitrilo", Proyecto Fin de Máster, Universidad Carlos III de Madrid, Leganés, 2012.
Skoog, 2002	Skoog et. al. "Principios de Análisis Instrumental". Mc Graw Hill, Madrid (2002)

